

Synthese und Strukturuntersuchung von Pnikogenverbrückten Clusterverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe

Dissertation

von

Donna Ivanova Nikolova

aus

Gabrovo/ Bulgarien

Karlsruhe 2005

**Synthese und Strukturuntersuchung von
Pnikogenverbrückten Clusterverbindungen der Elemente der
14. und 15. Gruppe**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

Dissertation

von

Donna Ivanova Nikolova
aus Gabrovo/ Bulgarien

Dekan: Prof. Dr. M. Kappes

Referent: Prof. Dr. D. Fenske

Korreferent: Prof. Dr. A. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2005

Meinen Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2001 bis April 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Fenske und Betreuung von Herrn Dr. C. von Hänisch angefertigt.

Inhalt

1 Einleitung	1
1.1 Strukturtypen und Synthesewege zur Darstellung von Molekülverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe	3
1.1.1 Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphorverbindungen.....	3
1.1.2 Germanium-, Zinn- und Blei-Arsenverbindungen	9
1.2 Binäre Molekülverbindungen der Elemente der 15. Gruppe.....	11
2 Aufgabenstellung.....	13
3 Ergebnisse und Diskussion	14
Allgemeine Vorbemerkungen.....	14
3.1 Verwendete Syntheseprinzipien.....	15
3.2 Synthese und Charakterisierung von Pnikogenverbindungen der Elemente der 14. Gruppe.....	16
3.2.1 Reaktionen von SnCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$).....	16
Die Struktur von $[\text{Sn}_7(\text{PSiPr}_3)_7]$ (1)	17
Die Struktur von $[\text{Sn}_8(\text{PSiPr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (2)	20
Die Struktur von $[\text{Sn}_7(\text{AsSiPr}_3)_7]$ (3)	23
Die Struktur von $[\text{Sn}_4(\text{AsSiPr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (4)	25
3.2.2 Reaktion von $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ mit $i\text{Pr}_3\text{SiPLi}_2$	28
Die Struktur von $[\text{Ge}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (5)	28
3.2.3 Reaktion von PbCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$	31
Die Struktur von $[\text{Pb}_6(\text{AsSiPr}_3)_6]$ (6)	31
3.2.4 Reaktionen der primären Silylphosphanen $i\text{Pr}_3\text{SiPH}_2$ bzw. $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$ mit den Metallamiden $\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$)	34
Die Strukturen von $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (7) und $[\text{Pb}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (8)	34
3.3 Synthese und Charakterisierung von Pnikogenverbindungen der Elemente der 15. Gruppe.....	40

3.3.1 Reaktionen von SbCl_3 mit R_3SiELi_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R}_3\text{Si} = \text{ThexMe}_2\text{Si}, i\text{Pr}_3\text{Si}$)	40
Die Struktur von $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$ (9)	41
Die Struktur von $[\text{Sb}_4(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_4]$ (10)	43
3.3.2 Reaktion von SbBr_3 mit $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$	45
Die Struktur von $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (11)	45
3.3.3 Reaktion von BiCl_3 mit $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$	49
Die Struktur von $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (12)	49
3.3.4 Reaktion von BiCl_3 mit $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{PLi}$	52
Die Struktur von $[\text{Bi}_3\{\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2\}_3]$ (13)	52

4 Experimentelles..... 55

4.1 Allgemeines 55

4.1.1 Arbeitstechnik..... 55

4.1.2 Lösungsmittel 55

4.1.3 Analytische Methoden und Spektroskopie 56

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen 57

4.2.1 Darstellung der Silylverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons 57

 4.2.1.1 Darstellung von $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$ 57

 4.2.1.2 Darstellung von $i\text{Pr}_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ 57

 4.2.1.3 Darstellung von $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ 58

 4.2.1.4 Darstellung von $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ 58

4.3 Darstellung der 14/15-Clusterverbindungen 60

4.3.1 Darstellung von $[\text{Sn}_7(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (1) 60

4.3.2 Darstellung von $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (2) 60

4.3.3 Darstellung von $[\text{Sn}_7(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (3) 61

4.3.4 Darstellung von $[\text{Sn}_4(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (4) 61

4.3.5 Darstellung von $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (5) 61

4.3.6 Darstellung von $[\text{Pb}_6(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (6) 62

4.3.7 Darstellung von $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (7) 63

4.3.8 Darstellung von $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (8) 63

4.4 Darstellung der binären 15/15'-Verbindungen..... 64

4.4.1 Darstellung von $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$ (9) 64

4.4.2 Darstellung von $[\text{Sb}_4(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_4]$ (10) 64

4.4.3 Darstellung von $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (11).....	65
4.4.4 Darstellung von $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (12)	66
4.4.5 Darstellung von $[\text{Bi}_3\{\text{P}(\text{SiPr}_3)_2\}_3]$ (13)	66

5 Kristallstrukturuntersuchungen 67

5.1 Allgemeines	67
5.2 Kristallstrukturdaten der röntgenographisch charakterisierten Verbindungen.....	69
5.2.1 $[\text{Sn}_7(\text{PSiPr}_3)_7]$ (1).....	69
5.2.2 $[\text{Sn}_8(\text{PSiPr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (2).....	71
5.2.3 $[\text{Sn}_7(\text{AsSiPr}_3)_7]$ (3)	74
5.2.4 $[\text{Sn}_4(\text{AsSiPr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (4).....	76
5.2.5 $[\text{Ge}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (5)	78
5.2.6 $[\text{Pb}_6(\text{AsSiPr}_3)_6]$ (6)	81
5.2.7 $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (7)	85
5.2.8 $[\text{Pb}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (8).....	88
5.2.9 $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$ (9).....	92
5.2.10 $[\text{Sb}_4(\text{AsSiPr}_3)_4]$ (10)	94
5.2.11 $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (11).....	97
5.2.12 $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (12)	100
5.2.13 $[\text{Bi}_3\{\text{P}(\text{SiPr}_3)_2\}_3]$ (13)	103

6 Zusammenfassung..... 106

7 Anhang..... 111

7.1 Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen.....	111
7.2 Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	112
7.3 Literaturverzeichnis	113

1 Einleitung

Seit ca. 20 Jahren besteht ein großes Interesse an der Synthese und den Eigenschaften von Nanopartikeln und Clustermolekülen sowohl von Metallen als auch von binären Phasen.^[1-8] Das Interesse an derartigen Verbindungen beruht in erster Linie auf deren möglichen Anwendungen in der Katalyse sowie auf ihren optischen und elektronischen Eigenschaften.^[3]

1964 definierte Cotton den Begriff Cluster wie folgt: Cluster sind Verbindungen die eine begrenzte Anzahl an Metallatomen enthalten, die vorwiegend durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden, wobei im Clustergerüst auch Nichtmetallatome enthalten sein dürfen.^[9] Seitdem ist dieser Begriff ständig erweitert worden und es werden inzwischen mehrkernige Metallkomplexe, in denen die Metallatome von Elementen der Hauptgruppen verbrückt werden, ebenfalls als Cluster bezeichnet.

Die Vielzahl der bekannten Cluster lässt sich grob in zwei große Gruppen unterteilen – „nackte Cluster“ und „ligandenstabilisierte Cluster“. Die erste Gruppe sind vor allem Metallcluster, die aus Atomen eines einzelnen Elementes zusammengesetzt sind und keine schützende Ligandensphäre enthalten. Solche Clustern existieren meistens in der Gasphase und können nicht als stabile Materialien isoliert werden. Im Gegensatz dazu können ligandenstabilisierte Cluster isoliert werden, da die Liganden die Kondensation der Cluster zum Festkörper verhindern. Auf Grund ihrer Stellung zwischen der Molekül- und der Festkörperchemie sind ligandenstabilisierte Cluster ein intensiv untersuchtes Gebiet der metallorganischen Chemie. Durch die chemische Wechselwirkung von den Liganden mit den Oberflächenatomen des Clusterkerns kann der elektronische Charakter dieser Verbindungen beeinflusst werden. Folglich haben die ligandenstabilisierten Cluster bedeutend andere chemische und physikalische Eigenschaften als die „nackten Clustern“.

Eine Übersicht über die Literatur der Clusterchemie zeigt, dass insbesondere Clusterverbindungen der Übergangsmetalle sehr intensiv untersucht wurden.^[1] So sind zum Beispiel sehr viele verschiedene Metallcluster mit Carbonylliganden synthetisiert und charakterisiert worden, der größte Cluster auf diesem Gebiet $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}$ wurde vor einigen Jahren von *Dahl* beschrieben.^[10] Daneben wurden auch halogeno- und chalcogenoverbrückte Metallcluster sowie solche mit E- und ER-Liganden (E = N, P, As; R = Organische Gruppe) intensiv untersucht.^[1] Infolge dieser Entwicklung gibt es Clusterverbindungen in zahlreicher Vielfalt, deren

Strukturaufklärungen erst mit der Verfügbarkeit von leistungsfähigen Diffraktometern ermöglicht wurden. Ihre Eigenschaften wurden mit Hilfe von spektroskopischen Methoden untersucht und ermöglichen eine systematische Erforschung des Größenquantisierungseffekts.

Im Gegensatz zu dem gründlich erforschten Gebiet der ligandenstabilisierten Übergangsmetallcluster sind entsprechende Untersuchungen zu Hauptgruppenmetallverbindungen bislang nur sehr wenig durchgeführt worden. Ein erster Grund für das Interesse an der Kombination von Hauptgruppenelementen in einem Cluster ist sicherlich die Suche nach neuen Koordinationsmodi und -geometrien. Ein zweites Motiv stellt die Möglichkeit dar, diese Verbindungen als eventuelle Prekursoren für die Synthese neuer Materialien zu verwenden.

In den letzten Jahren gewann die Chemie von Verbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe zunehmend an Bedeutung. Das wissenschaftliche Interesse an einem vollkommenen Verständnis dieser Verbindungsklasse bezüglich Darstellung, Vielgestaltigkeit der geometrischen Anordnung der Kristallstrukturen und der entsprechenden Eigenschaften hat den Anstoß zu intensiven Forschungsaktivitäten verschiedener Arbeitsgruppen gegeben.

In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Ergebnisse dieses Gebietes zusammengefasst. Im Anschluss daran wird auf die Chemie der Verbindungen, die Bindungen zwischen zwei unterschiedlichen Elementen der 15. Gruppe enthalten (im Folgenden vereinfacht als 15/15'-Verbindungen bezeichnet) eingegangen.

1.1 Strukturtypen und Synthesewege zur Darstellung von Molekülverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe

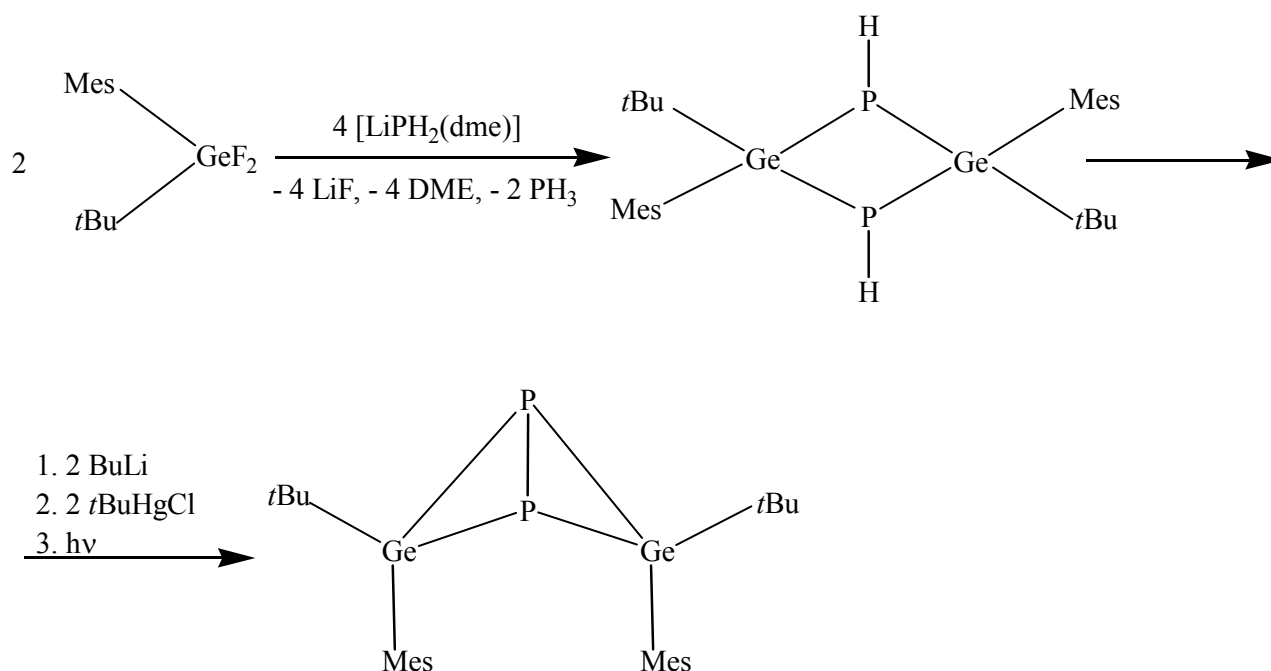
Metallorganische Molekülverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe sind in den vergangenen Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden. Während das Silicium in derartigen Verbindungen stets in der Oxidationsstufe vier auftritt,^[11, 12] ist bei den Elementen Germanium, Zinn und Blei auch die Oxidationsstufe zwei zu beobachten. Die Stabilität der Oxidationsstufe zwei nimmt in der genannten Reihenfolge zu; die Existenz der zweiwertigen Form ist auf ein inertes Elektronenpaar zurückzuführen. Es soll im Folgenden auf die aus der Literatur bekannten Strukturen und Synthesemöglichkeiten von Pnikogenverbindungen der vier- und zweiwertigen Elemente Ge, Sn und Pb eingegangen werden.

1.1.1 Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphorverbindungen

Ein Überblick über den Stand der Forschung bezüglich Darstellungsmethoden und Strukturen der Phosphorverbindungen der Elemente Germanium, Zinn und Blei zeigt, dass das System Sn/P besonders ausgiebig untersucht wurde. Die Strukturvielfalt der Ge/P- und Pb/P-Verbindungen ist, verglichen mit den entsprechenden Zinn-Phosphorverbindungen, gering.

Als erste Organogermanium(IV)-Phosphorverbindung wurde $\text{Et}_3\text{Ge-PPh}_2$ 1963 beschrieben.^[13] In der Folgezeit gelang es auch, cyclische Germaphosphane mit Sechs-, Fünf-, Vier- und Dreiringgerüst^[14, 15, 16] zu synthetisieren, die sich von analogen Ringsystemen des Siliciums^[17, 18] ableiten lassen. Eine Schwierigkeit bei der gezielten Darstellung von Germaphosphanen, die vorzugsweise durch Kondensation und Salzeliminierung von Organogermylhalogeniden mit Alkalimetallphosphiden erfolgt, liegt in der im Vergleich zu Silicium starken Reduktions-Oxidations-„Anfälligkeit“ von Germanium begründet. Entsprechend häufig wird die Entstehung einer Vielzahl von Nebenprodukten bei nucleophilen Substitutionsreaktionen beobachtet.

Driess beschrieb 1992 die Synthese und Kristallstruktur des Germanium(IV)–Phosphor-Heterocyclus $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GePH}]_2$.^[19] Die Synthese gelang durch die Umsetzung von $\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeF}_2$ [$\text{Mes} = 2, 4, 6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$] mit $\text{LiPH}_2(\text{dme})$. Eine hohe sterische Abschirmung gewährleistet hierbei die Isolierbarkeit der Verbindungen und minimiert die unkontrollierten Redoxprozesse. Durch Lithiierung dieser Spezies und anschließende Organomercurierung kann $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GePH}]_2$ in die bicyclische Verbindung $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeP}]_2$ überführt werden (siehe Schema 1).



Schema 1: Synthese von $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GePH}]_2$ und $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeP}]_2$

Die einzigen in der Literatur bekannten phosphorverbrückten Käfigverbindungen des Germaniums sind die von Dahl 1975 durch thermische Kondensation von Dialkyl(biphosphino)germanen hergestellten und strukturell charakterisierten Hexa(dialkylgerma)tetraphosphide $[\text{R}_2\text{Ge}]_6\text{P}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).^[20] Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur der methylsubstituierten Spezies im Kristall. Diese Struktur leitet sich von einem P_4 -Tetraeder ab, in welchem die sechs P-P -Kanten durch GeR_2 -Gruppen verbrückt werden.

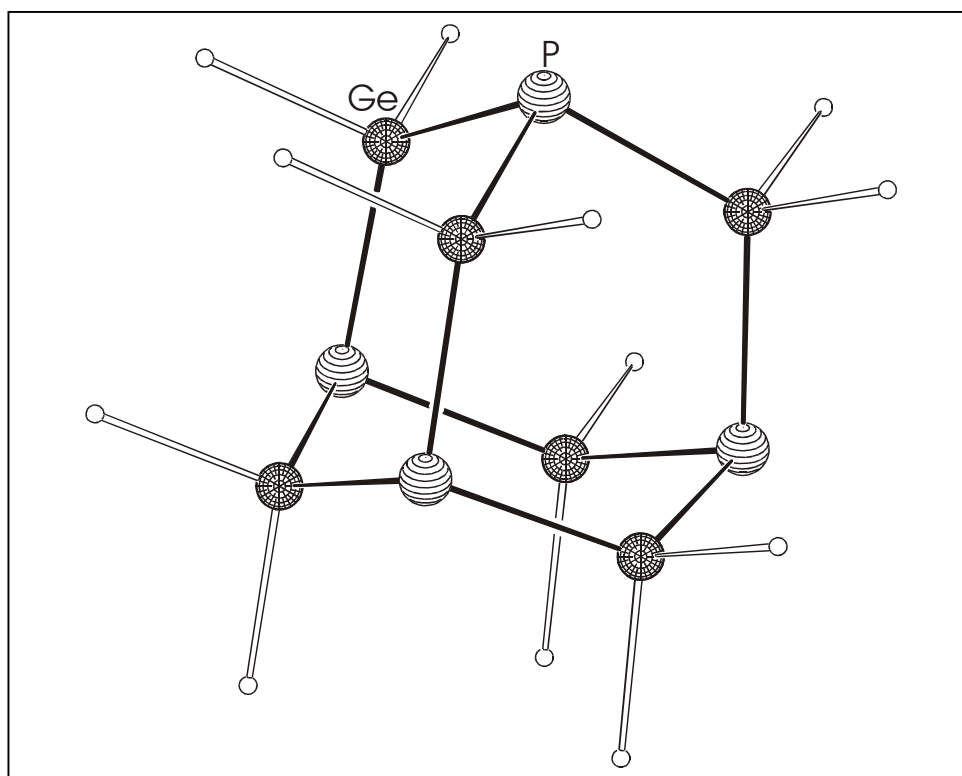
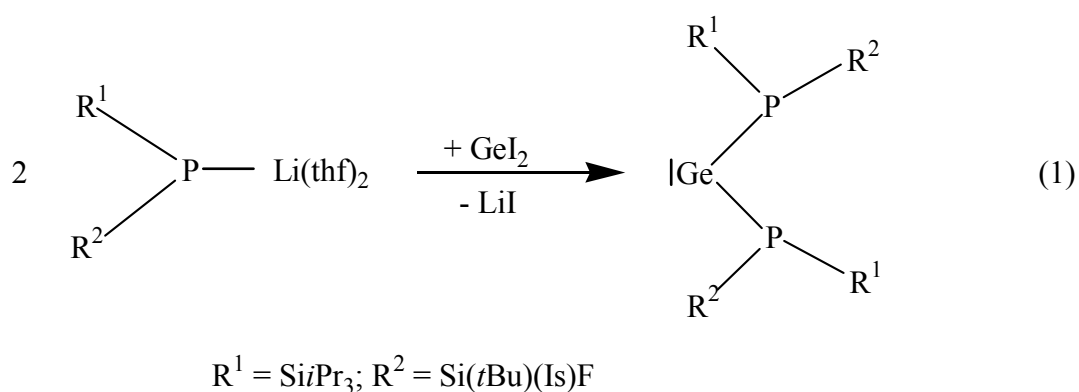
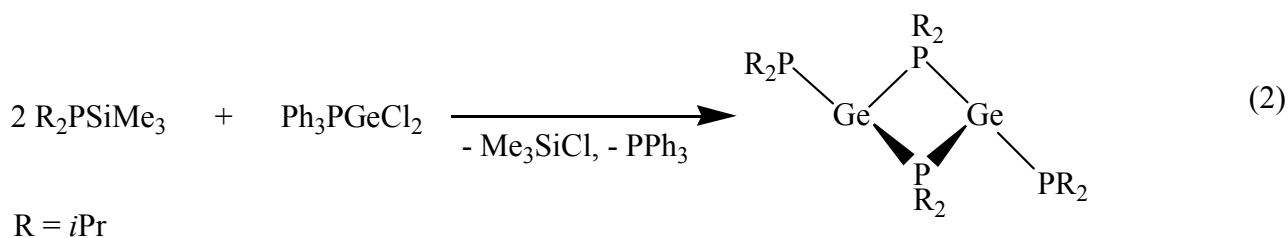


Abbildung 1: Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Ge}]_6\text{P}_4$ im Kristall (ohne H-Atome)

Ge(II)-Phosphorverbindungen können durch Metathese ausgehend von GeI_2 und $\text{R}_2\text{PLi}(\text{thf})_2$ dargestellt werden. Wenn sterisch sehr anspruchsvolle Reste R eingesetzt werden, lassen sich homoleptische Phosphanyl-substituierte monomere Verbindungen des Typs $\text{Ge}(\text{PR}_2)_2$ isolieren.^[21] Diese können als Beispiele für Carben-Analoga aufgefasst werden, unterscheiden sich in ihrer elektronischen Struktur jedoch deutlich von letzteren.

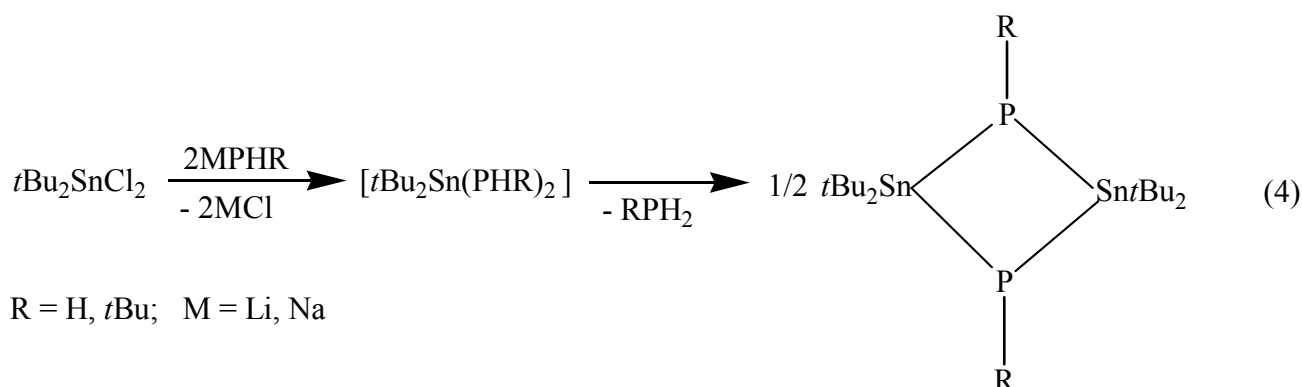
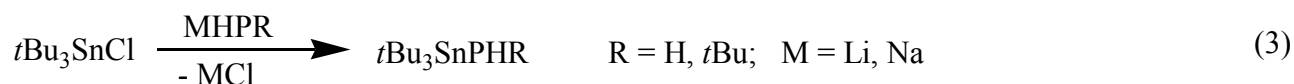


Werden kleinere Substituenten eingesetzt, kommt es zu einer intermolekularen Stabilisierung unter Ausbildung von viergliedrigen Ringverbindungen. So wurden beispielsweise die dimeren Dialkylphosphanylgermylene $[\text{Ge}(\mu\text{-P}i\text{Pr}_2)(\text{P}i\text{Pr}_2)]_2$ durch Reaktion von zwei Äquivalenten Diisopropyl(trimethylsilyl)phosphan $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ mit dem Dichlorgermylen-Triphenylphosphan-Komplex $\text{Ph}_3\text{PGeCl}_2$ nach Gleichung (2) dargestellt.^[22]



Die meisten bisher synthetisierten Zinn-Phosphorverbindungen besitzen tetraedrisch oder trigonalpyramidal koordinierte Zinnatome und lassen sich in drei Gruppen von Strukturen unterteilen – monomere, dimere und käfigartige Verbindungen.

Im Bereich der Phosphorverbindungen des vierwertigen Zinns sind vorwiegend monomere und dimere Strukturen bekannt.^[23, 24] Monomere Stannylphosphine des Typs $t\text{Bu}_3\text{SnPHR}$ ($\text{R} = \text{H}, t\text{Bu}$) wurden durch Reaktion von Tri-*t*-butylchlorstannan mit Alkalimetallphosphiden NaPH_2 bzw. $\text{LiPH}t\text{Bu}$ hergestellt (Gleichung 3).^[25] Bei der Verwendung von Di-*t*-butyldichlorstannan wurden dagegen die unter Kondensation gebildeten Dimere $(t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$ und $(t\text{Bu}_2\text{SnPtBu})_2$ isoliert (Gleichung 4).^[23, 25]

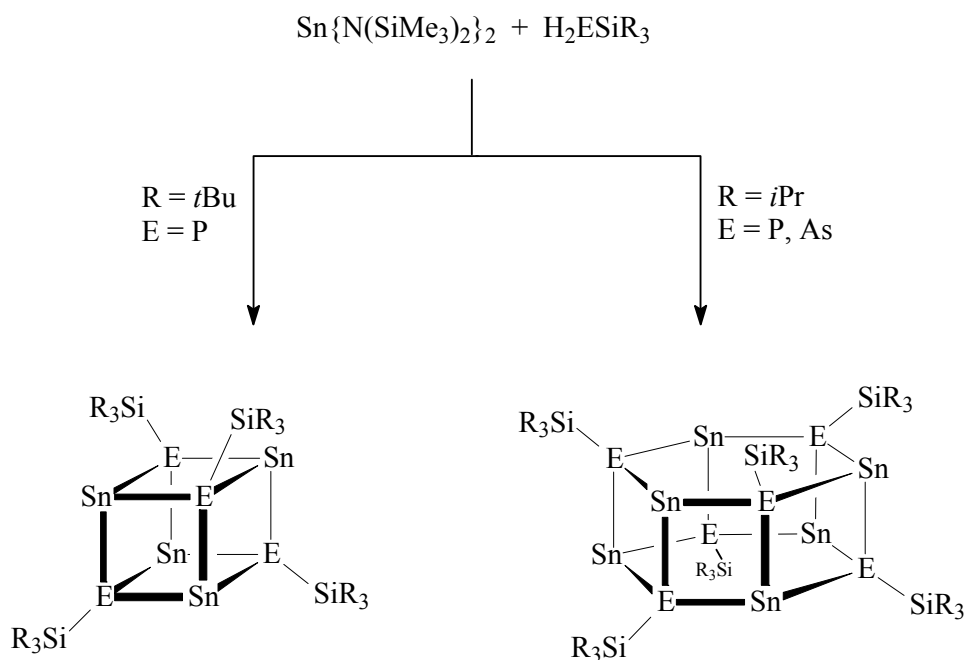


Eine ungewöhnliche Zinn-Phosphorverbindung, die neben Sn–P- auch Sn–Sn-Bindungen aufweist, ist die von *Dräger* synthetisierte käfigartige Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_6\text{P}_2$, die bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_2\text{H}_2$ mit P_4 entsteht und unter die Lichteinwirkung zu $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_5\text{P}_2$ disproportioniert.^[26]

Im Bereich der phosphorverbrückten Zinn(II)-Verbindungen sind, in Analogie zu den oben erwähnten homoleptischen Germanium-Phosphorverbindungen des Typs $\text{Ge}(\text{PR}_2)_2$, strukturell ähnliche Diphosphanyl-substituierte Stannandiyle bekannt.^[21]

Als wichtigste und universellste Methode für die Darstellung phosphorverbrückter Sn(II)-Verbindungen hat sich die Brönsted Säure-Base-Reaktion von primären oder sekundären Silylphosphanen mit dem Zinnamid $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ erwiesen. Triebkraft dieser Reaktion ist eine Hexamethyldisilazan-Abspaltung.

Der Disilylphosphido Komplex $[\text{Sn}\{\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ ist die nächstgrößere Zinn-Phosphorverbindung mit zwei Metallatomen.^[27, 28] Diese Verbindung kann durch Umsetzung von $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ mit $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Mg}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ erhalten werden. Eine cis-Orientierung der terminalen Substituenten wird in der Struktur der Verbindung beobachtet, während in der oben erwähnten Germanium-Phosphor-Ringverbindung die terminalen R_2P -Gruppen trans orientiert sind. Bei Reaktionen ausgehend von $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ mit primären Silylphosphanen (R_3SiPH_2) zeigte sich, dass abhängig von dem sterischen Anspruch der Silylsubstituenten ($\text{R}_3\text{Si} = t\text{Bu}_3\text{Si}, i\text{Pr}_3\text{Si}$) unterschiedliche käfigartige Sn(II)-Phosphorverbindungen gebildet werden (siehe Schema 2).^[29-31]



Schema 2: Reaktionen von $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ mit primären Silylphosphanen und -arsanen

Vergleichbare Umsetzungen von $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{SnNtBu})_4$ mit primären, monolithiierten Phosphinen dienten als allgemein anwendbares Synthesekonzept zum Aufbau von Zinn-Phosphorkomplexen, die heterometallische Anionen enthalten. Bekannte Vertreter aus der Arbeit von *Wright*, die nach diesem Syntheseweg dargestellt wurden, sind $[\{\text{Sn}(\mu\text{-PMes})\}_2(\text{PMes})_2]\text{Li}_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ [$\text{Mes} = 2, 4, 6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$], $[\text{TMEDA} = \{(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\}_2]$ ^[32] und $[\{\text{Sn}_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})\}_2\text{Li}_4 \cdot 4\text{thf}] \cdot 2\text{thf}$.^[33] In Abbildung 2 ist die Molekülstruktur der Verbindung $[\{\text{Sn}_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})\}_2\text{Li}_4 \cdot 4\text{thf}] \cdot 2\text{thf}$ dargestellt, die als strukturbestimmendes Merkmal einen $\text{Sn}_4\text{P}_6\text{Li}_4$ -Käfig aufweist. Das Anion $[\{\text{Sn}_2(\text{PC}_6\text{H}_{11})_3\}_2]^{4-}$ besteht aus zwei gefalteten $\text{Sn}_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})_2$ -Einheiten, die über zwei PC_6H_{11} -Gruppen miteinander verknüpft sind. Vier solvatisierte Li^+ -Kationen koordinieren an dieses Gerüst.

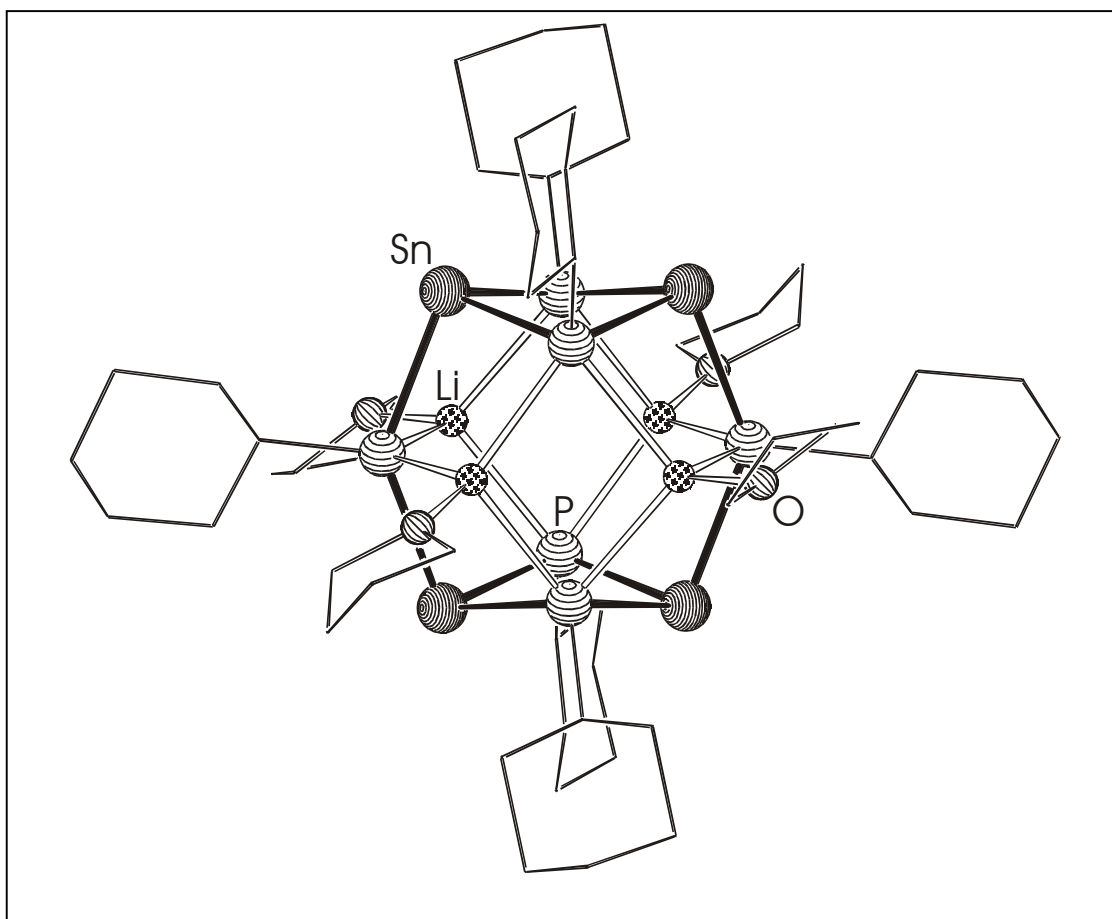
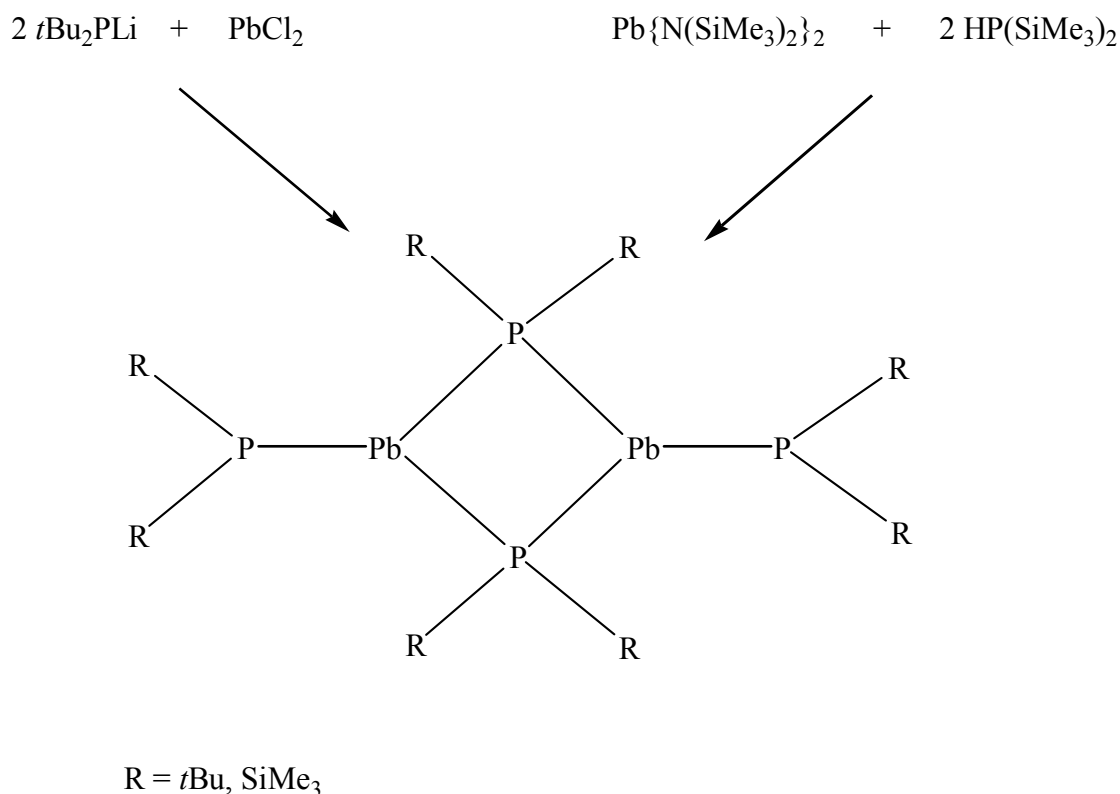


Abbildung 2: Molekülstruktur von $[\{\text{Sn}_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})_2(\mu\text{-PC}_6\text{H}_{11})\}_2\text{Li}_4 \cdot 4\text{thf}]$ im Kristall (ohne H-Atome)

Die Chemie der Pb/P-Verbindungen ist weniger umfangreich als die seiner leichteren homologen Zinn und Germanium. Beispiele für Phosphorverbindungen des vierwertigen Bleis sind einige einfache Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{P}(\text{PbR}_3)_3$.^[34, 35, 36]

Bis Ende der 90er Jahren wurden nur fünf Verbindungen strukturell charakterisiert, die Pb(II)–P Bindungen enthalten.^[37-39] Neueste Untersuchungen an phosphorverbrückten Pb-Verbindungen zeigen, dass häufig die gleichen Strukturtypen ausgebildet werden wie bei den Ge/P- und Sn/P-Systemen. Das häufigste Strukturmuster stellt eine planare viergliedrige Pb₂P₂-Einheit dar. Als Beispiel lassen sich die Ringverbindungen [Pb(μ-PR₂)(PR₂)]₂ (R = *t*Bu, SiMe₃) anführen, die auf verschiedenen Synthesewegen dargestellt wurden (siehe Schema 3).^[27, 40]



Schema 3: Synthesewege zur Darstellung von [Pb(μ-PR₂)(PR₂)]₂ (R = *t*Bu, SiMe₃)

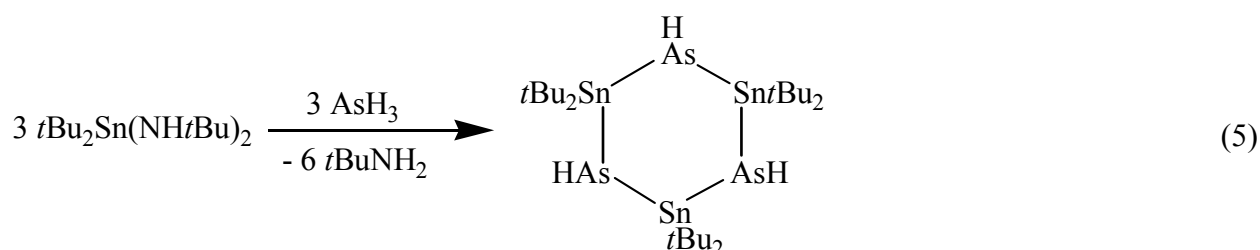
Sowohl für Germanium und Zinn als auch für Blei sind isostrukturelle monomere Phosphorverbindungen bekannt. Als ausgewähltes Beispiel dient der Verbindungstyp Pb(PR₂)₂, dessen Struktur und Darstellung am Beispiel von Germanium gezeigt wurde (siehe Gleichung 1).

1.1.2 Germanium-, Zinn- und Blei-Arsenverbindungen

Auf dem Gebiet der Arsenverbindungen der schwereren Elemente der 14. Gruppe liegen gegenwärtig noch wenig Ergebnisse vor. Nur einige Verbindungen für die Elementkombination

Germanium/Arsen konnten bisher synthetisiert werden. Eine strukturell sehr interessante Ge(IV)-Arsenverbindung stellt der Komplex $[t\text{BuGe}\{\text{As}(\text{Si}i\text{Pr}_3)\text{Li}\}_3]_2$ dar,^[41] der einen rhombendodekaedrischen Käfig enthält.

Die Strukturen einiger Stannylarsine deuten jedoch darauf hin, dass wie bei den Stannylphosphinen bevorzugt die Ausbildung von Sn_2As_2 -Ringen stattfindet. Die zu $(t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$ isostrukturelle Verbindung des Arsens $(t\text{Bu}_2\text{SnAsH})_2$ ^[42] besitzt eine derartige Einheit in planarer Form, wobei die Bindungslängen der Zinn-Elementbindungen erwartungsgemäß vom P zum As ansteigen. Auch bei den beiden arsenverbrückten Zinn(II)-Verbindungen $[\text{Sn}\{\mu\text{-As}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ ^[28] und $[\text{Sn}(\mu\text{-As}t\text{Bu}_2)\text{Cl}]_2$ ^[43] werden Strukturen beobachtet, die den oben genannten Phosphorverbindungen entsprechen. Alternativ zu Metathese von Halogenstannanen mit Alkalimetallarseniden kann zur Sn–As-Bindungsknüpfung auch die Transaminierung von Aminostannanen R_3SnNR_2 mit NH-funktionellen Arsinen R_2AsH ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) herangezogen werden. Eine entsprechende Reaktion findet auch beim Einleiten von AsH_3 in eine Benzol-Lösung von $t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ statt. Als Hauptprodukt der kinetisch kontrollierten Reaktion entsteht nach Gleichung (5) das metastabile Oligomer $(t\text{Bu}_2\text{SnAsH})_3$.^[42]



Käfigartige Zinn(II)-Arsenverbindungen sind ebenfalls beschrieben worden. So entsteht beispielsweise bei der Reaktion von $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ mit $i\text{Pr}_3\text{SiAsH}_2$ die homoleptische Verbindung $[\text{Sn}_6(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6]$,^[44] die wie $[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ ein hexagonales Prisma als Grundgerüst aufweist (Schema 2).

Aus dem Bereich der Pb/As-Verbindungen sind solche Moleküle mit käfigartiger Struktur bisher nicht bekannt, was auf die geringere Stabilität der Pb–As-Bindung zurückgeführt werden kann.

1.2 Binäre Molekülverbindungen der Elemente der 15. Gruppe

Cyclische, polycyclische und käfigartige Verbindungen der Elemente der 15. Gruppe sind schon seit langem und in großer Zahl bekannt. Die Palette der beobachteten Molekülstrukturen erstreckt sich von kleinen gespannten Ringen wie z. B. P_3tBu_3 über fünf- und sechsgliedrige Ringe bis hin zu Polycyclen und Käfigen mit bis zu vierzehn Schweratomen.^[45, 46] Insbesondere zur Stabilisierung derartiger Verbindungen des Antimons und des Bismuts haben sich sterisch anspruchsvolle Silylreste bewährt. So führt z. B. die Reaktion von $SbCl_3$ mit $NaSi(tBu)_3$ zu der bicyclischen Verbindung $Sb_8(Si(tBu)_3)_6$.^[47]

Vergleichbare cyclische, polycyclische oder käfigartige Verbindungen, die von zwei verschiedenen Elementen der 15. Gruppe aufgebaut werden, sind bis heute nur sehr wenig untersucht worden. Einige Beispiele wurden für die Elementkombination P/As beschrieben. So bildet sich bei der Reaktion von $tBuAsCl_2$ mit $tBu_2P_2K_2$ die dreigliedrige Ringverbindung AsP_2tBu_3 .^[48] Die Reaktion von $As_2tBu_2K_2$ mit $PhPCl_2$ führt zu dem Cyclus $(PPh)(As(tBu)_2)_2$.^[49] Durch Reduktion eines Gemischs von $tBuPCl_2$ und $AsCl_3$ mit Magnesium kann die bicyclische Verbindung $As_2P_6tBu_6$ erhalten werden.^[50]

Ein Antimon-Phosphorbicyclus wurde durch Umsetzung von $ArP(SiMe_3)Li$ ($Ar = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$) mit Cp^*SbCl_2 erhalten, die Verbindung $[Sb_2(PAr)_2]$ weist ein schmetterlingartiges P_2Sb_2 -Grundgerüst auf.^[51]

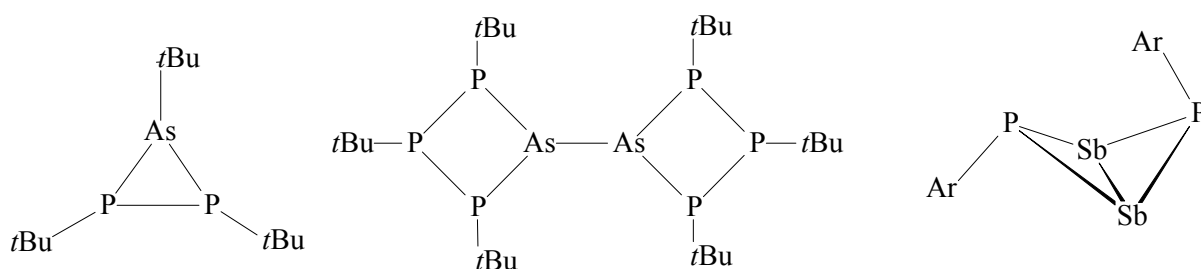


Abbildung 3: Strukturen cyclischer und bicyclischer 15/15'-Verbindungen.

Aus der Arbeitsgruppe von *Wright* sind einige anionische Verbindungen der allgemeinen Formel $[P_xE'_yR_z]^-$ ($E' = As, Sb$) bekannt. So entsteht z.B. bei der Reaktion von $As(NMe_2)_3$ mit $tBuPHLi$ die cyclische Verbindung $[(tmeda)(thf)Li(PtBu)_3As]$ ($tmeda = Me_2NC_2H_4NMe_2$) mit einem P_3As -Ring als zentralem Strukturmotiv, dessen Arsenatom an das Li-Gegenion koordiniert.

Die Antimon-Phosphorverbindung $[(\text{Me}_2\text{NH})(\text{tmeda})\text{Na}(\text{CyP})_4\text{Sb}]_2$ ($\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) weist im Kristall eine dimere Struktur auf, in der die Antimonatome zweier $[(\text{CyP})_4\text{Sb}]$ -Ringe über Natriumkationen verbrückt sind.^[52]

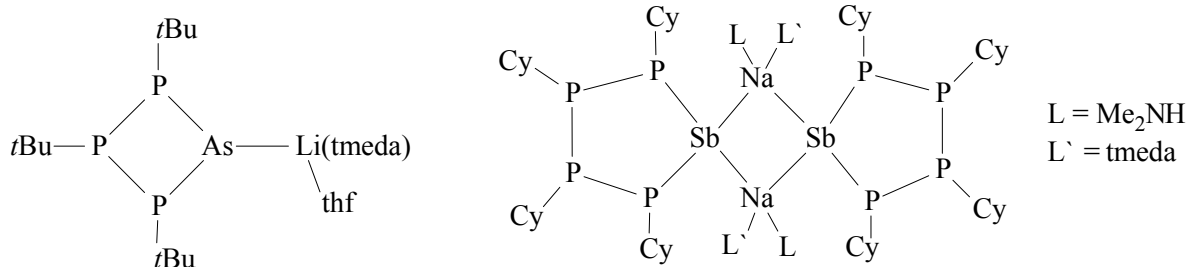


Abbildung 4: Molekülstrukturen metallierter cyclischer Phosphor-Arsen- und Phosphor-Antimonverbindungen.

2 Aufgabenstellung

Aus dem in Kapitel 1 dargelegten Literaturstand ist ersichtlich, dass neben umfangreichen Studien über Clusterverbindungen der Übergangsmetalle die Chemie der Molekülverbindungen der schwereren Elemente der 14. und 15. Gruppe in den letzten beiden Jahrzehnten ein Gebiet intensiver Forschung war. Trotz dieser Entwicklung ist jedoch eine systematische Untersuchung dieses Bereiches bis heute nicht erfolgt. Nach den Syntheseprinzipien, die auf Metallsalz-, Trialkylsilylhalogenid- und Hexamethyldisilazanabspaltung beruhen, konnten ausgehend von Organohalogenverbindungen der entsprechenden Gruppe 14 bzw. 15 Metalle und lithiierten Phosphanen oder Arsanen und ausgehend von primären Silylphosphanen und Metallamiden fast alle in der Einleitung erwähnten 14/15- und 15/15'-Verbindungen isoliert werden.

Einen anderen Zugang zu solchen Verbindungen bieten Reaktionen ausgehend von den Metallhalogeniden der schwereren Elemente der 14. und 15. Gruppe als Ausgangsverbindungen. Neben ihrer einfachen Verfügbarkeit begünstigen diese Substanzen Reaktionen deren Triebkraft durch Salzeliminierung (oder Trimethylchlorsilanabspaltung) bestimmt wird.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es daher sein, die Ausbaufähigkeit der angewendeten Syntheseprinzipien der Salz-, Trimethylchlorsilan- und Hexamethyldisilazaneliminierung im Hinblick auf die Darstellung neuer P- und As-verbrückter Verbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe zu untersuchen. Gleichzeitig sollten die Randbedingungen, welche die Entstehung bestimmter Clustergrößen und -geometrien steuern, eingegrenzt werden. Zu diesem Zweck sollten die verschiedenen, den Reaktionsverlauf und die Clusterbildung möglicherweise beeinflussenden Faktoren variiert werden. Diese Faktoren sind in erster Linie die Veränderung des Verhältnisses von Metallsalz zu silylierten Pnikogenverbindungen und die Wahl verschiedener Pnikogenquellen mit unterschiedlich großen Silylsubstituenten.

Die Strukturbestimmung der synthetisierten neuen Verbindungen sollte in erster Linie mit der Methode der Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Ein Vergleich der molekularen Spezies untereinander und mit literaturbekannten Verbindungen könnte dann zum Verständnis der oben genannten Faktoren zu führen.













Um einen vollkommenen Überblick über die Struktur und Eigenschaften der dargestellten Cluster zu bekommen, sollten die erhaltenen Molekülverbindungen außerdem mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Allgemeine Vorbemerkungen

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Abbildungen und Schemata basieren auf folgenden Vereinbarungen:

- Die Abbildungen der Molekülstrukturen als Kugel-Stab-Modelle wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL 97^[84] erstellt. Schematische Darstellungen sind mit dem Programm CS CHEMDRAW PRO angefertigt worden.
- Bei den Molekülbildern der neu synthetisierten Verbindungen in Kapitel 3 sind die Atome der einzelnen Elemente entsprechend der in der folgenden Tabelle getroffenen Zuordnung abgebildet.

Silizium		Antimon	
Germanium		Bismut	
Zinn		Lithium	
Blei		Kohlenstoff	
Phosphor		Sauerstoff	
Arsen		Chlor	

- Die aufgestellten Reaktionsgleichungen und Schemata geben nur die bisher charakterisierten Produkte der betreffenden Umsetzungen an. Deshalb sind diese nicht als stöchiometrische Reaktionsgleichungen zu verstehen, sondern als Formalismus, der die eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion entstandenen, charakterisierbaren Produkte wiedergibt. Aus Gründen der

Übersichtlichkeit sind die Molekülstrukturen ohne Wasserstoff- und in manchen Fällen ohne Kohlenstoffatome der organischen Resten dargestellt.

- Neue Verbindungen wurden fortlaufend nummeriert und im folgenden Text nur als Nummern aufgeführt.

3.1 Verwendete Syntheseprinzipien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Bildung von pnikogenverbrückten Käfigen und Clustern der Metalle Ge, Sn, Pb sowie zur Synthese von binären Käfigen der Elemente der 15. Gruppe die Metallhalogenide der Elemente Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, die Metallamide $M\{N(SiMe_3)_2\}_2$ ($M = Sn, Pb$) und Pnikogenquellen mit unterschiedlichen Silylsubstituenten eingesetzt. Folgende Synthesewege wurden verfolgt:

- Metathesereaktionen von Dilithium(silyl)phosphandiiden (-arsandiiden) R_3SiELi_2 ($R_3Si = iPr_3Si, ThexMe_2Si, tBuPh_2Si$; $E = P, As$) oder $(iPr_3Si)_2PLi$ und Metallhalogeniden; Triebkraft dieser Reaktionen ist die Bildung von Lithiumhalogenid.
- Umsetzung von tertiären Silylverbindungen des Phosphors und Arsens $iPr_3SiE(SiMe_3)_2$ ($E = P, As, Sb$) mit Metallchloriden; Triebkraft dieser Reaktionen ist die Bildung von Trimethylchlorsilan.
- Reaktionen von primären Silylphosphanen und -arsanen R_3SiEH_2 ($R_3Si = iPr_3Si, tBuPh_2Si$; $E = P, As$) mit den Metallamiden $M\{N(SiMe_3)_2\}_2$ ($M = Sn, Pb$); Triebkraft ist hier die Abspaltung von Hexamethyldisilazan.

Die primären Silylphosphane(-arsane) haben als Ausgangsverbindungen bestimmte Vor- und Nachteile bezüglich der Reaktivität sowie der Löslichkeit und der sterischen Abschirmung der Produkte. Im Gegensatz zu Metallaphosphanen mit sterisch anspruchsvollen siliziumorganischen Resten, die in der Regel stabil und in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind, sind entsprechende Verbindungen mit sterisch anspruchslosen Substituenten häufig schlecht löslich und ausgesprochen instabil, was sich unter anderem in einer hohen Reaktivität gegenüber Wasser oder Sauerstoff äußert. Darüber hinaus zeigt sich ein grundlegender Unterschied im Reaktionsverhalten

des lithiierten Silylphosphans $\text{Me}_3\text{SiPLi}_2$ und entsprechenden Verbindungen mit sterisch größeren Silylresten R_3SiPLi_2 ($\text{R}_3\text{Si} = i\text{Pr}_3\text{Si}, t\text{Bu}_3\text{Si}$) gegenüber Metallhalogeniden.

Wenn R eine sterisch große organische Gruppe ist, läuft die Reaktion unter Abspaltung von Lithiumhalogenid. Im Falle von $\text{Me}_3\text{SiPLi}_2$ wird hingegen neben der LiCl-Bildung auch noch die Me_3SiCl -Abspaltung beobachtet.

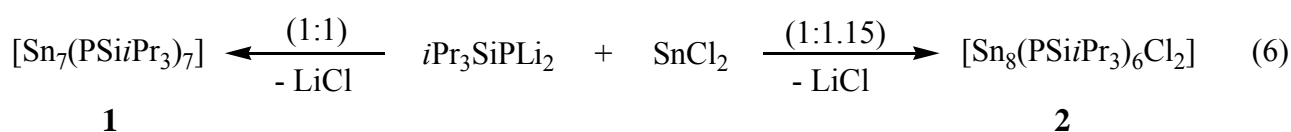
Die primären Phosphane(Arsane) haben sich zur Synthese von molekularen Blei-Pnikogenverbindungen als wenig geeignet erwiesen. In den meisten Fällen kommt es bei Umsetzungen von PbCl_2 mit Dilithium(silyl)phosphandiiden und -arsandiiden zu Redoxreaktionen unter Abscheidung von elementarem Blei. Aus diesem Grund wurden auch die gemischsilylierten Verbindungen des Typs $i\text{Pr}_3\text{SiE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) eingesetzt. Bei den entsprechenden Reaktionen mit Metallchloriden fungieren die Me_3Si -Reste als Abgangsgruppen, der $i\text{Pr}_3\text{Si}$ -Rest dient hingegen zur sterischen Abschirmung der Produkte.

In Anlehnung an die in Kapitel 1.1 beschriebene erfolgreiche Synthese von Zinn-Phosphorverbindungen durch Umsetzung von $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ mit R_3SiEH_2 ($\text{R}_3\text{Si} = i\text{Pr}_3\text{Si}, t\text{Bu}_3\text{Si}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) wurde versucht, auf analoge Weise neue 14/15-Verbindungen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Verbindungen $\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit den Silylphosphanen R_3SiPH_2 ($\text{R}_3\text{Si} = i\text{Pr}_3\text{Si}, t\text{BuPh}_2\text{Si}$) umgesetzt.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Pnikogenverbindungen der Elemente der 14. Gruppe

3.2.1 Reaktionen von SnCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$)

Die Zinn-Phosphor-Clusterverbindungen $[\text{Sn}_7(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (**1**) und $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**2**) lassen sich ausgehend von Dilithium(triisopropylsilyl)phosphandiid und SnCl_2 gemäß Gleichung (6) darstellen, wobei beide Verbindungen aus Diethylether isoliert werden können.



Welches der beiden Reaktionsprodukte gebildet wird, lässt sich durch die eingestellten stöchiometrischen Verhältnisse steuern. Setzt man SnCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiPLi}_2$ im Molverhältnis 1:1 um, erhält man die rote Verbindung $[\text{Sn}_7(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (**1**). Führt man dagegen die Reaktion mit einem leichten Überschuss des Metallchlorids durch, so entsteht überraschenderweise die orange-rote Verbindung $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**2**), die durch Kühlen der Reaktionslösung in kristalliner Form erhalten werden kann.

Die Struktur von $[\text{Sn}_7(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (**1**)

1 kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit sechs Molekülen pro Elementarzelle. Abbildung 5 zeigt die Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Tabellen 1 und 2 geben die wichtigsten Abstände und Winkel in **1** wieder.

Die Verbindung wird durch zwei heterokubanartige Hälften aufgebaut, denen je ein Atom fehlt; die untere Hälfte (entsprechend der Darstellung in Abbildung 5) besteht aus den Phosphoratomen P(1), P(2), P(2') und P(2'') sowie den drei Zinnatomen Sn(1), Sn(1') und Sn(1''). Das vierte Zinnatom des Heterokubans fehlt, an seiner Stelle binden die drei P-Atome P(2), P(2'), P(2'') an drei Zinnatome der oberen Molekülhälfte, die ihrerseits aus drei P- und vier Zinnatomen aufgebaut wird. Insgesamt ergibt sich ein heptamerer Käfig mit einer dreizähligen Achse durch die Atome Si(1), P(1) und Sn(3). Vergleichbare heptamere Strukturen sind bislang lediglich bei den Iminoalanen und Imidogallanen $[\text{RMNR}]_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) sowie der Aluminium-Phosphorverbindung $[\text{MeAlPSiMe}_2\text{Thex}]_7$ beobachtet worden.^[53, 54]

Die Sn–P-Bindungen in **1** sind durchschnittlich 264.5 pm lang. Diese Werte stehen im Einklang mit den typischen Zinn(II)–Phosphor-Einfachbindungsabständen. So beträgt beispielsweise der Sn–P-Abstand in der Verbindung $[\text{SnPSi}t\text{Bu}_3]_4$ 264.6(3)–266.1(4) pm.^[30] Aufgrund des kleineren Ionenradius von Zinn(IV) gegenüber Zinn(II) werden hingegen in den Zinn(IV)-Phosphorverbindungen $[\text{P}_4(\text{SnMe}_2)_6]$ und $[t\text{Bu}_2\text{SnPH}]_2$ Sn–P-Bindungslängen von 250.7(2)–254.6(1) pm beobachtet.^[23, 55]

Betrachtet man die Sn–P-Bindungen so fällt auf, dass alle Sn–P-Abstände innerhalb der unteren Molekülhälfte sowie die Sn(3)–P(3), Sn(3)–P(3') und Sn(3)–P(3'')-Bindungen von der oberen Molekülhälfte mit Werten von 264.5(2) pm bis 265.8(2) pm praktisch gleich lang sind, während die Sn(2)–P(2)-, Sn(2)–P(3)- und Sn(2)–P(3')-Abstände mit Werten zwischen 262.3(3) pm und 263.0(3) pm geringfügig kürzer sind. Alle P-Atome werden verzerrt tetraedrisch von je einem Triisopropylsilylrest und drei Zinn-Atomen koordiniert (Sn–P–Sn/Si-Bindungswinkel von

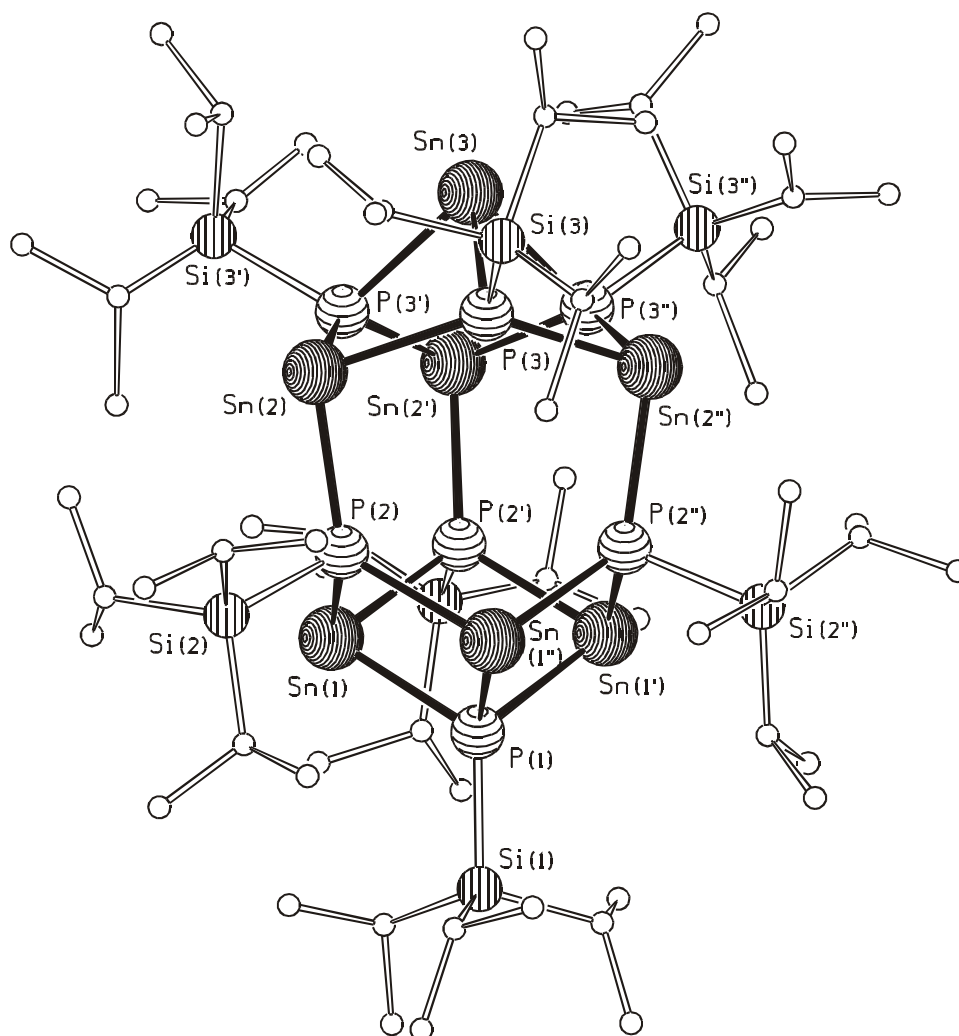


Abbildung 5: Molekülstruktur von **1** im Kristall

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **1**

Sn(1)–P(1)	265.4(2)	P(2)–Sn(2)	262.5(2)	P(3)–Sn(3)	265.5(3)	Si(2)–P(2)	228.1(4)
Sn(1)–P(2)	264.5(2)	P(3)–Sn(2)	263.0(3)	Si(1)–P(1)	225.2(6)	Si(3)–P(3)	226.9(4)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **1**

Sn–P(1)–Sn	96.23(1)	Sn(2)–P(3)–Sn(3)	90.42(9)	P(2)–Sn(2)–P(3)	101.29(8)
Sn(1)–P(2)–Sn(1'')	96.34(8)	Sn(2'')–P(3)–Sn(3)	90.58(9)	P(2)–Sn(2)–P(3')	101.04(8)
Sn(1)–P(2)–Sn(2)	123.91(9)	P(1)–Sn(1)–P(2)	83.8(7)	P(3)–Sn(2)–P(3')	84.5(1)
Sn(1'')–P(2)–Sn(2)	123.31(9)	P(1)–Sn(1)–P(2')	83.55(7)	P–Sn(3)–P	83.39(8)
Sn(2)–P(3)–Sn(2'')	133.53(1)	P(2)–Sn(1)–P(2')	100.57(1)		

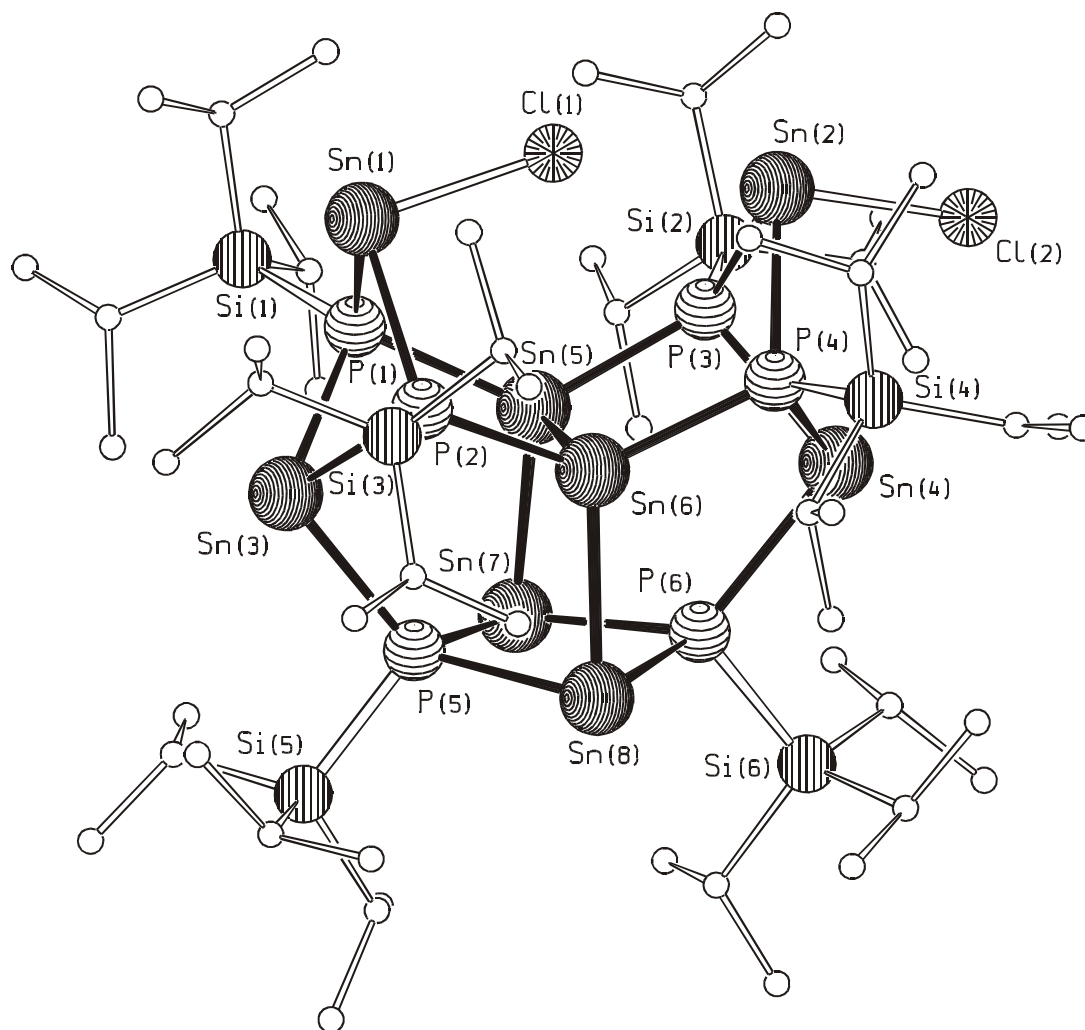
90.42(9)° bis 133.53(1)°). Die Sn-Atome weisen eine trigonal-pyramidale Koordinationssphäre aus drei P-Atomen auf. Bei den Sn–P–Sn- und P–Sn–P-Bindungswinkeln werden stark unterschiedliche Werte gefunden. Im Vergleich zu dem für ein unverzerrtes Heterokuban zu erwartenden Idealwinkel von 90° sind die Sn–P–Sn-Bindungswinkel innerhalb der unteren Molekülhälfte aufgeweitet [Sn(1)–P(1)–Sn(1'') 96.23(1)°, Sn(1)–P(2)–Sn(1'') 96.34(8)°]. Die entsprechenden Bindungswinkel in der oberen heterokubanartigen Hälfte nähern sich mit Werten von 90.42(9)° bis 90.58(9)° dem Idealwinkel von 90° an. Die größten Sn–P–Sn-Winkel treten erwartungsgemäß innerhalb der sechsgliedrigen Seitenfläche des Clusters auf [Sn(1)–P(2)–Sn(2) 123.91(9)°, Sn(2)–P(3)–Sn(2'') 133.53(1)°]. Die P–Sn–P-Bindungswinkel in **1** liegen im Bereich 83.39(8)°–101.29(8)°. Dabei nehmen die P(2)–Sn(1)–P(2')- und P(2)–Sn(2)–P(3)-Bindungswinkel mit 100.57(1)° bzw. 101.29(8)° die größten Werte an.

Die hexamere Zinn(II)-Phosphorverbindung [Sn₆(PSi*i*Pr₃)₆], die wie **1** *i*Pr₃Si-Substituenten aufweist, ist bereits vor einigen Jahren durch Umsetzung von *i*Pr₃SiPH₂ mit Sn{N(SiMe₃)₂}₂ erhalten worden.^[29] Die Tatsache, dass bei der heterogenen Reaktion von SnCl₂ mit *i*Pr₃SiPLi₂ nicht die hexameren sondern die heptameren Verbindungen erhalten wurden, ist vermutlich auf kinetische Effekte infolge der unterschiedlichen Reaktionsführung zurückzuführen. Allerdings können in der Reaktionslösung zur Darstellung von **1** ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch geringe Mengen der hexameren Spezies nachgewiesen werden. Eine abgeschmolzene NMR-Probe von **1** in C₆D₆ zeigt auch nach einigen Wochen keine Veränderung, eine Umwandlung von **1** zu der hexameren Verbindung kann daher ausgeschlossen werden. **1** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum drei Singuletts bei $\delta = -243.9$, -294.9 und -373.0 ppm, was auf drei Sorten von magnetisch nicht äquivalenten P-Atomen hinweist. Es wurden keine P–P-Kopplungen und keine Sn-Satelliten beobachtet. Aufgrund dieser Tatsache lassen sich die vorliegenden Signale nicht den verschiedenen P-Atomen zuordnen. Wegen der mangelnden Löslichkeit von **1** konnte kein ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum erhalten werden. Die Verbindung lässt sich nicht im Massenspektrum nachweisen. Die Zusammensetzung von **1** ist aber durch Elementaranalyse abgesichert.

Die Struktur von $[\text{Sn}_8(\text{PSiPr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (2**)**

Von **2** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Unterschied zu **1** handelt es sich bei **2** um eine Clusterverbindung, die Metall-Metall-Bindungen enthält. Das zentrale Strukturmotiv ist eine gewinkelte Sn_4 -Kette $[\text{Sn}(8)-\text{Sn}(6)-\text{Sn}(5)-\text{Sn}(7)]$, die von sechs Phosphoratomen P(1), P(2), P(3), P(4), P(5) und P(6) umgeben ist. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt, wichtige Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 3 und 4 entnommen werden.

Diese Verbindung weist im Verhältnis zu den $i\text{Pr}_3\text{SiP}$ -Gruppen zwei zusätzliche Zinnatome sowie zwei Chloridliganden auf. Sechs $i\text{Pr}_3\text{SiP}$ -Gruppen mit einer Ladung von je -2 sowie zwei Cl^- -Liganden ergeben insgesamt eine Ladung von -14 . Vorausgesetzt, dass allen Zinnatomen die Ladung $2+$ zukommt, ergibt dies eine positive Ladung von $+16$ anstelle der zur Ladungsneutralität benötigten $+14$. Infolgedessen weist der Cluster Zinnatome in verschiedenen Oxidationsstufen auf: Die äußeren Zinnatome ($\text{Sn}(1)-\text{Sn}(4)$) befinden sich in der Oxidationsstufe zwei, die vier übrigen Zinnatome tragen zusammen nur eine Ladung von $+6$. Diese vier Zinnatome bilden drei $\text{Sn}-\text{Sn}$ -Bindungen aus. Die mittlere $\text{Sn}-\text{Sn}$ -Bindung ist mit $283.4(1)$ pm etwas kürzer als die beiden äußeren mit $288.0(2)$ bzw. $288.8(2)$ pm, jedoch ähnlich zu den $\text{Sn}-\text{Sn}$ -Abständen in der Verbindung $[\text{P}_2(\text{Sn}_2\text{Me}_4)_3]$ ($279(1)$ pm) oder im grauen Zinn mit 280 pm. An den Zinnatomen in **2** werden zwei verschiedene Koordinationen beobachtet: Die beiden mittleren Zinnatome $\text{Sn}(5)$ und $\text{Sn}(6)$ weisen eine tetraedrische Umgebung von zwei Phosphoratomen und zwei Zinnatomen auf, alle übrigen Zinnatome zeigen hingegen nur die Koordinationszahl drei. Die Koordinationssphären der zwei Zinnatome ($\text{Sn}(1)$ und $\text{Sn}(2)$) werden durch je einen Chloridliganden vervollständigt, die wahrscheinlich aufgrund der benachbarten sterisch sehr anspruchsvollen $i\text{Pr}_3\text{Si}$ -Gruppen diese ungleiche Orientierung aufweisen (siehe Abbildung 6). Vermutlich wird die nach innen gerichtete Orientierung von $\text{Cl}(1)$ auch durch schwach bindende Wechselwirkungen von $\text{Cl}(1)$ mit $\text{Sn}(2)$ verursacht; der $\text{Cl}(1)\cdots\text{Sn}(2)$ -Abstand beträgt $303.0(1)$ pm, was deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien (400 pm) liegt. Die $\text{Cl}(1)-\text{Sn}(1)-\text{P}(1)/\text{P}(2)$ -Bindungswinkel betragen $92.88(2)^\circ$ bzw. $94.59(2)^\circ$ während die $\text{Cl}(2)-\text{Sn}(2)-\text{P}(3)/\text{P}(4)$ -Winkel mit $89.93(2)^\circ$ bzw. $90.91(2)^\circ$ etwas kleiner sind. Geht man davon aus, dass die tetraedrisch koordinierten Zinnatome vier Elektronen zum Clusteraufbau beisteuern, so kommen auf die 21 Bindungen im Clusterkern (dunkle Bindungsstriche in Abbildung 6) 42 Elektronen. Der Cluster ist damit elektronenpräzise.

Abbildung 6: Molekülstruktur von **2** im KristallTabelle 3: Ausgesuchte Bindungslängen [pm] in **2**

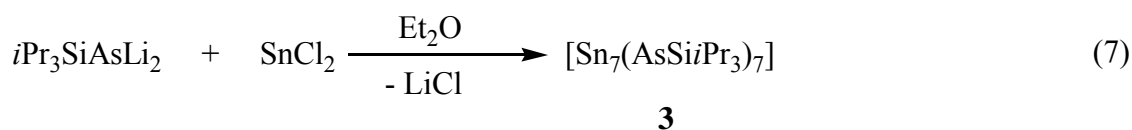
Sn(5)–Sn(6)	283.4(1)	Sn(6)–Sn(8)	288.0(2)	Sn(2)–Cl(2)	255.3(6)	Sn–P	253.8(5)–272.8(5)
Sn(5)–Sn(7)	288.8(2)	Sn(1)–Cl(1)	257.2(6)	Si–C	182.0(4)–196.0(2)	Si–P	226.7(5)–228.3(5)

Tabelle 4: Ausgesuchte Bindungswinkel [°] in **2**

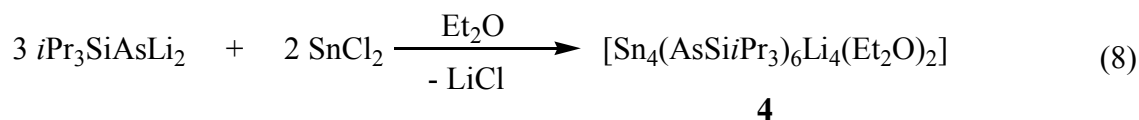
Sn(5)–Sn(6)–Sn(8)	100.10(4)	Sn(8)–P(5)–Sn(7)	90.98(1)	Cl(1)–Sn(1)–P(2)	94.59(2)
Sn(6)–Sn(5)–Sn(7)	99.05(4)	P(2)–Sn(6)–P(4)	128.59(1)	Cl(2)–Sn(2)–P(4)	90.91(2)

Die Sn–P-Bindungsabstände in **2** an den tetraedrisch koordinierten Zinnatomen Sn(5) und Sn(6) liegen zwischen 253.8(5) pm und 255.1(4) pm und sind deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände an den übrigen Zinnatomen Sn(1), Sn(2), Sn(3), Sn(4), Sn(7) und Sn(8), die sich über einen Bereich von 264.4(4)–267.4(4) pm erstrecken. Auffällig sind die Bindungslängen Sn(3)–P(5) und Sn(4)–P(6), die sich mit 271.1(4) pm bzw. 272.8(5) pm wesentlich von den anderen Sn–P-Bindungslängen unterscheiden. Die Zinn- und Phosphoratome Sn(7), Sn(8), P(5) und P(6) bilden einen viergliedrigen, nahezu quadratischen Ring (Winkel an P(5/6): 90.98(1)°/ 90.60(2)°; Winkel an Sn(7/8) 88.30(1)°/ 88.72(1)°). Bei nahezu gleichen Sn–P-Bindungslängen zeigt dieser Vierring einen Torsionswinkel P(5)–Sn(8)–Sn(7)–P(6) von 167.02°, der die Faltung des Rings entlang der Sn(8)–Sn(7)-Achse beschreibt. Die beiden anderen in der Struktur beobachteten Vierringe Sn(2)–P(4)–Sn(4)–P(3) und Sn(1)–P(2)–Sn(3)–P(1) sind deutlich stärker gefaltet, die Torsionswinkel Sn(3)–P(2)–P(1)–Sn(1) und Sn(4)–P(3)–P(4)–Sn(2) betragen 129.47° bzw. 129.45°. Die endocyclischen Winkel an den P- und Sn-Atomen in diesen Ringen betragen: Sn(2)–P(4)–Sn(4) 88.88(1)°, P(4)–Sn(2)–P(3) 78.97(2)°, Sn(1)–P(1)–Sn(3) 88.11(2)°, P(1)–Sn(1)–P(2) 79.68(1)°.

Um zu überprüfen, ob ähnliche Verbindungen des Zinns auch mit Arsen anstelle von Phosphor erhalten werden können, wurde das lithiierten Silylarsan $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ mit SnCl_2 umgesetzt. Gibt man zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von SnCl_2 in Et_2O eine Lösung von $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ in Et_2O und lässt das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man nach 5 Tagen rote Kristalle von $[\text{Sn}_7(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (**3**) (Gleichung 7); die Verbindung **3** ist isostrukturell zu **1**.



Setzt man jedoch SnCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ in einem Verhältnis von 2:3 um, so lässt sich die Verbindung $[\text{Sn}_4(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**4**) isolieren (Gleichung 8).



Die Struktur von $[Sn_7(AsSiPr_3)_7]$ (**3**)

Die Verbindung **3** kristallisiert isotyp zu **1** in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit sechs Molekülen pro Elementarzelle. In Abbildung 7 ist das Sn–As–Si-Teilgerüst des Moleküls zu sehen. In den Tabellen 5 und 6 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Die Molekülstruktur wurde anhand von **1** bereits näher beschrieben. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus beider Verbindungen wird auf die Kristallstruktur an dieser Stelle nur vergleichend eingegangen. Anstelle der P-Atome, die in **1** an drei Sn-Atomen und einen iPr_3Si -Rest koordiniert sind, findet man in **3** As-Atome. Die Atome Si(1), As(1) und Sn(3) liegen auf der dreizähligen Achse. Die beiden Moleküle unterscheiden sich in den Winkeln nicht signifikant. Im Gegensatz zu den Sn–P-Bindungsabständen in **1** sind die Sn–As-Bindungslängen in **2** aufgrund des größeren Ionenradius des Arsens erwartungsgemäß größer. Die Sn–As-Bindungen in **3** betragen durchschnittlich 272.8 pm. Ähnliche Sn–As-Bindungslängen können z.B. in $[Sn\{As(SiMe_3)_2\}_2]_2$ (270.1(1)–276.3(1) pm) beobachtet werden.^[28] Wie in **1** sind die Sn–As-Bindungen (Sn(2)–As(2), Sn(2')–As(2'), Sn(2'')–As(2'')), die die beiden heterokubanartigen Einheiten miteinander verbinden und die Sn(2')/Sn(2)–As(3')-Bindungen mit 270.5(1) pm bis 271.2(1) pm geringfügig kürzer als die übrigen Sn–As-Bindungen (273.3(1)–275.1(1) pm). Alle As–Si-Abstände liegen im Bereich 234.5(5)–238.7(3) pm. Dies entspricht typischen Einfachbindungsabständen zwischen diesen Elementen. In den Sn(IV)–As-Ringverbindungen $[tBu_2SnAsH]_2$ und $[tBu_2SnAsSiMe_3]_2$ betragen z.B. die Sn–As-Bindungslängen 263.1(1)–265.1(1) pm.^[42, 56] Die längeren Sn–As-Bindungen in **3** sind auf den größeren Ionenradius von Zinn(II) gegenüber Zinn(IV) zurückzuführen.

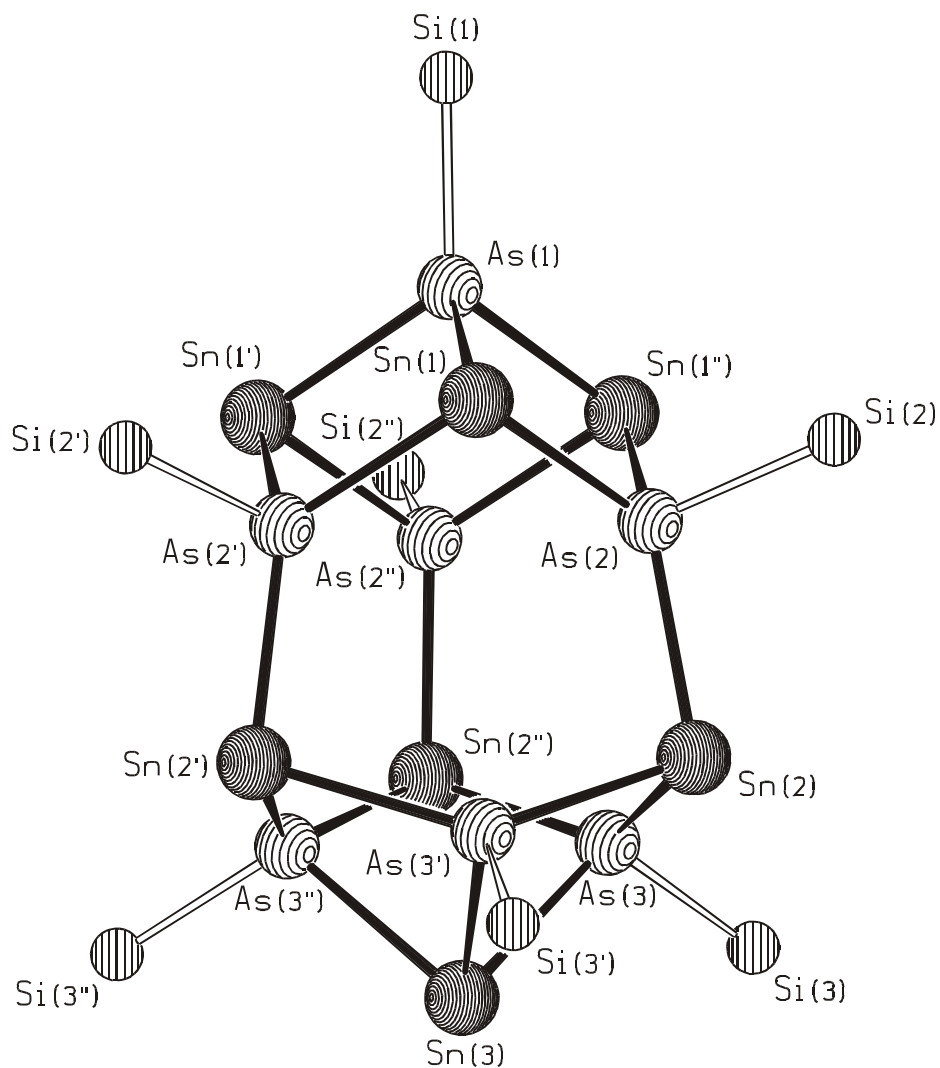


Abbildung 7: Sn-As-Si-Teilgerüst von **3** im Kristall

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **3**

Sn(1)–As(1)	275.1(1)	Sn(2)–As(2)	270.5(1)	Sn(3)–As(3)	274.2(1)	Si(2)–As(2)	238.7(3)
Sn(1)–As(2)	273.3(1)	Sn(2)–As(3)	271.2(1)	Si(1)–As(1)	234.5(5)	Si(3)–As(3)	236.8(3)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **3**

Sn–As(1)–Sn	97.03(4)	Sn(2)–As(3')–Sn(3)	90.65(3)	As(2)–Sn(2)–As(3)	100.97(3)
Sn(1)–As(2)–Sn(1'')	97.8(4)	Sn(2')–As(3')–Sn(3)	90.5(3)	As(2)–Sn(2)–As(3')	100.15(3)
Sn(1)–As(2)–Sn(2)	124.33(4)	As(1)–Sn(1'')–As(2)	82.54	As(3)–Sn(2)–As(3')	84.33(5)
Sn(1'')–As(2)–Sn(2)	122.92(4)	As(1)–Sn(1'')–As(2'')	82.6(3)	As–Sn(3)–As	83.07(4)
Sn(2)–As(3')–Sn(2')	133.99(4)	As(2)–Sn(1'')–As(2'')	99.35(4)		

Die Struktur von $[\text{Sn}_4(\text{AsSiPr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**4**)

Die Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle hat gezeigt, dass sich ein heterometalischer Käfigkomplex gebildet hat. Der Aufbau dieses Komplexes ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Tabellen 7 und 8 geben die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel.

Zentrales Strukturmotiv von **4** ist ein Rhombendodekaeder, das von vier Zinn-, sechs Arsen- und vier Lithiumatomen gebildet wird. Die Struktur lässt sich ausgehend von einem Zinn(II)arsiniden Tetraanion $[(\text{Sn}_2(\text{AsSiPr}_3)_2)_2]^{4-}$ beschreiben, dass vier Li-Ionen koordiniert. Die tetraanionische Einheit ist aus zwei gefalteten Sn_2As_2 -Ringen $[(\text{Sn}(1)-\text{As}(1)-\text{Sn}(2)-\text{As}(2)), (\text{Sn}(1')-\text{As}(1')-\text{Sn}(2')-\text{As}(2'))]$ aufgebaut, die über zwei verbrückende $i\text{Pr}_3\text{SiAs}$ -Gruppen miteinander verknüpft sind. An dieses Sn_4As_6 -Gerüst koordinieren die Lithiumionen derart, dass jedes Li-Kation an ein Arsenatom des oberen Sn_2As_2 -Rings, an ein Arsenatom des unteren Rings sowie an eines der Brückenarsenatome koordiniert. Aufgrund dessen weisen die Arsenzentren alle eine quadratischpyramidale Koordinationsgeometrie von zwei Lithium-, zwei Zinnatomen und einem Silylrest auf, während die Zinn(II)-zentren alle eine verzerrt pyramidale Koordinationsgeometrie besitzen. Vermutlich aus sterischen Gründen werden nur zwei der Lithiumatome ($\text{Li}(1)$, $\text{Li}(1')$) zusätzlich durch je ein Ethermolekül solvatisiert. Folglich gibt es zwei unterschiedliche Arten von Lithiumatomen in der Verbindung. Die Li-Atome $\text{Li}(1)$ und $\text{Li}(1')$ weisen eine vierfache Koordination auf, die beiden übrigen Li-Atome ($\text{Li}(2)$, $\text{Li}(2')$) sind von drei Arsenatomen verzerrt pyramidal koordiniert.

4 stellt die erste aus der Zinn/Arsen-Chemie bekannte Verbindung dar, die ein Rhombendodekaeder als Strukturmotiv enthält. In Kapitel 1 wurde bereits auf die Sn(II)-P-Verbindung $[\text{Sn}_4\{\text{Li}(\text{thf})\}_4(\text{PCy})_6]$ ($\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) hingewiesen (siehe Abb.2),^[33] die einen ähnlichen Aufbau besitzt. Homöotyp zu **4** ist die Verbindung $[(\text{AlH})_4\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{AsSiPr}_3)_6]$.^[57a)] Rhombendodekaedrischen Aufbau zeigen darüber hinaus die Cluster $[(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NLi})_3\text{Sb}\cdot\text{thf}]_2$ ^[57b)] und $[\{(i\text{Pr}_3\text{Si})\text{ELi}\}_3\text{MtBu}]_2$ ($\text{E} = \text{As}$, $\text{M} = \text{Ge}$;^[41] $\text{E} = \text{P}$, $\text{M} = \text{Si}$ ^[58]).

Die Sn–As-Bindungsabstände in **4** sind mit 272.0(1) pm bis 278.76(1) pm annähernd gleich lang. Ähnliche Abstände können mit 270.1(1) pm bis 277.5(1) pm auch in den in Kapitel 1.1.2 erwähnten cyclisch dimeren Arsanylstannylene $[\text{Sn}\{\mu\text{-As}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ und $[\text{Sn}(\mu\text{-As}t\text{Bu}_2)\text{Cl}]_2$ gefunden werden.^[28, 43] Die Li–As-Bindungslängen in **4** zeigen bemerkenswerte Unterschiede. Während die Li–As-Bindungen der nicht solvatisierten Lithiumionen im Bereich von 256.7(2) pm bis 258.0(2) pm liegen sind die $\text{Li}(1)$ –As-Bindungen 265.0(2) pm bis 279.0(2) pm lang.

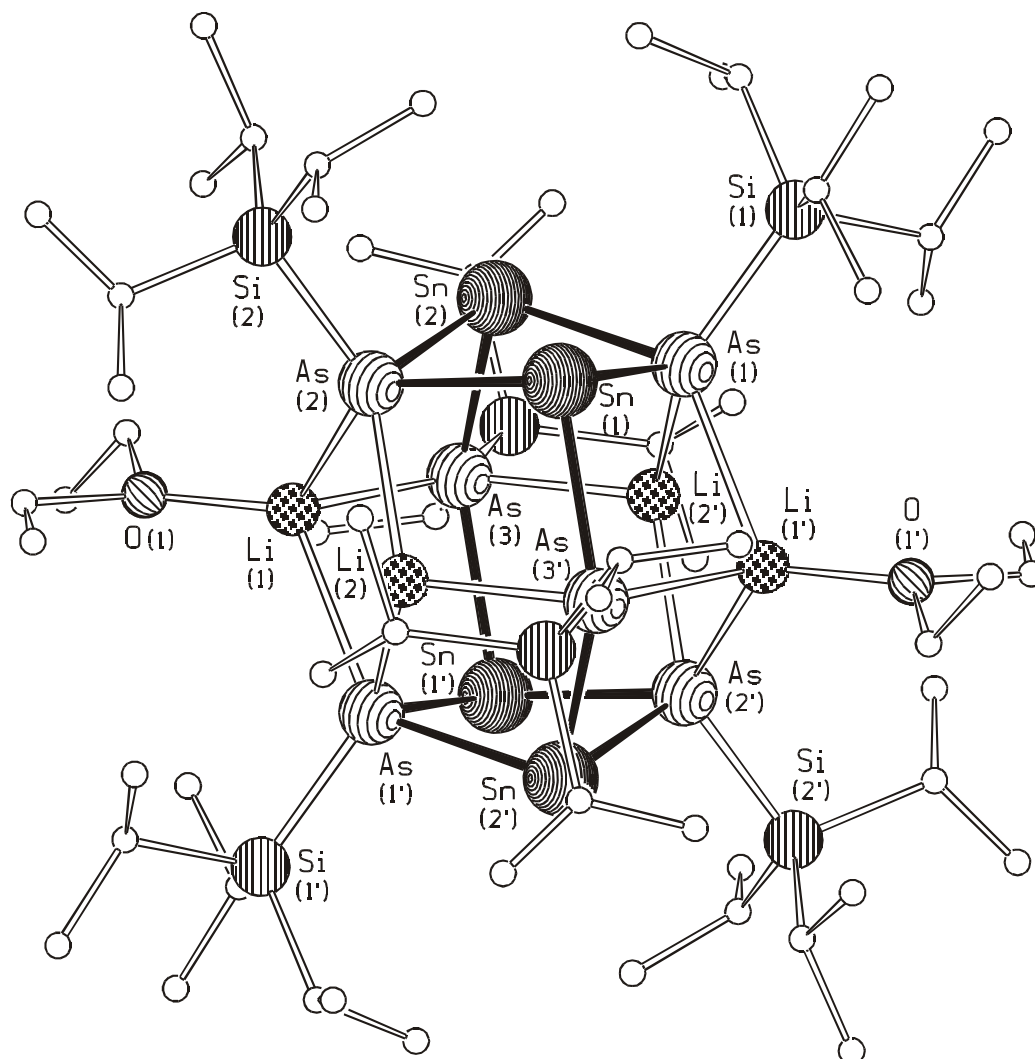


Abbildung 8: Molekülstruktur von **4** im Kristall

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **4**

Sn(1)–As(1)	273.41(2)	Sn(2)–As(2)	272.0(1)	As(3)–Sn(2)	276.1(1)	As–Li	256.7(2)–279.0(2)
Sn(1)–As(2)	278.76(1)	Sn(2)–As(1)	277.76(1)	As(3)–Sn(1')	274.89(1)	As–Si	234.6(3)–236.7(4)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **4**

Sn(1)–As(1)–Sn(2)	85.37(4)	As(1)–Sn(1)–As(2)	91.34(4)	As(1)–Sn(2)–As(2)	91.86(4)
Sn(1)–As(2)–Sn(2)	85.44(4)	As(1)–Sn(1)–As(3')	90.64(5)	As(1)–Sn(2)–As(3)	99.41(4)
Sn(1')–As(3)–Sn(2)	137.49(4)	As(2)–Sn(1)–As(3')	98.25(4)	As(2)–Sn(2)–As(3)	91.87(4)

Die Torsionswinkel innerhalb der zwölf Rauten, aus welchen das Rhombendodekaeder gebildet wird, betragen 151.5° bis 166.0° . Die endocyclischen Winkel an den Zinn-, Arsen- und Lithiumatomen erstrecken sich über einen Bereich von $72.2(6)^\circ$ bis $137.49(4)^\circ$.

Das $\text{Sn}_4\text{As}_6\text{Li}_4$ -Strukturmotiv unterscheidet sich stark von einem regelmäßigen Rhombendodekaeder, in dem die endocyclischen Winkel der zwölf Rauten 109.47° und 70.5° betragen. Die Verzerrung des Clustergerüsts in **4** ist unter anderem auf die Koordination der Etherliganden an zwei der vier Lithiumionen zurückzuführen. Abbildung 9 zeigt die Molekülstruktur in Aufsicht auf die Sn_2As_2 -Fläche entlang der (im Kristall nicht erfüllten) zweizähligen Achse.

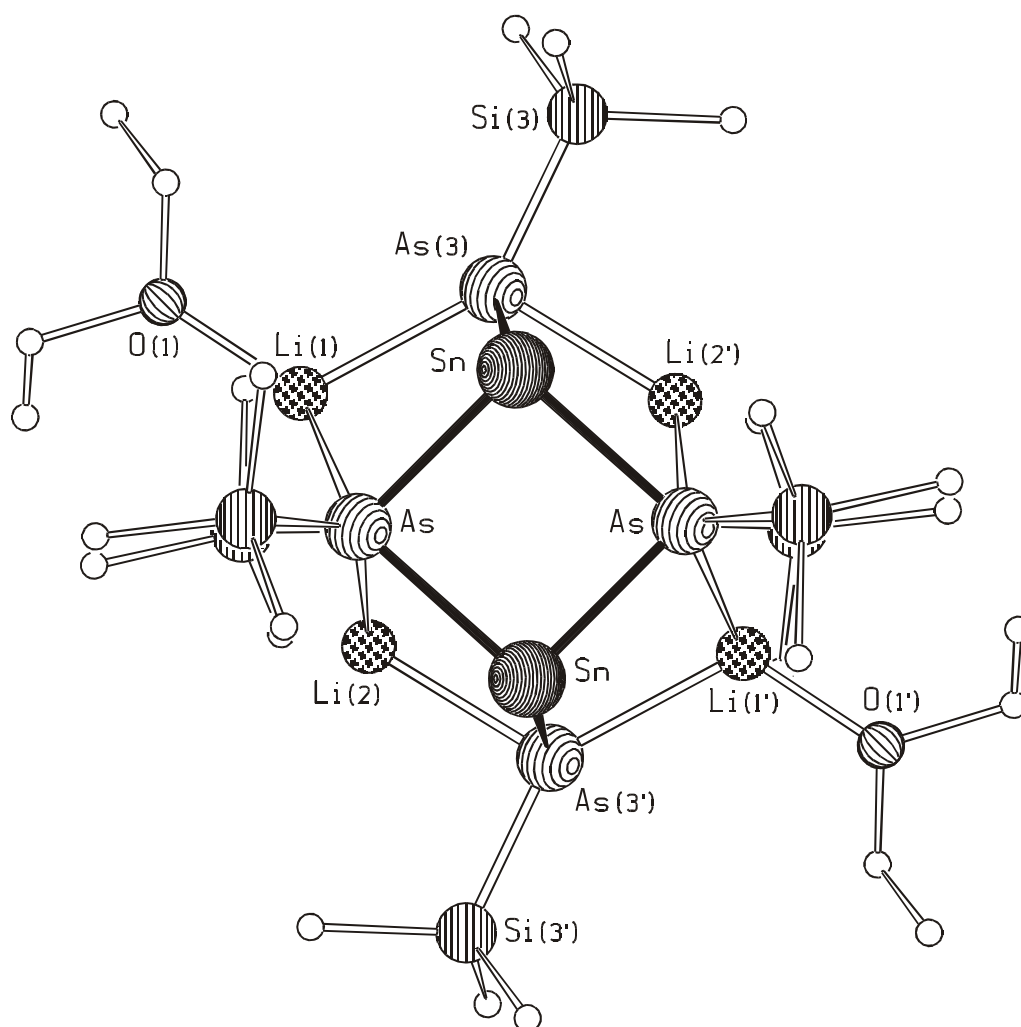


Abbildung 9: Molekülstruktur von **4** entlang der zweizähligen Achse (im Kristall nicht erfüllt). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden von den Isopropylgruppen nur die α -Kohlenstoffatome gezeigt. Die Atome der Sn_2As_2 -Ringe liegen in dieser Darstellung exakt übereinander.

In **4** wird die Symmetrie durch die Koordination der Ethermoleküle an den Clusterkern zwangsläufig von D_{2h} nach C_{2h} erniedrigt, im Kristall ist jedoch nur das Inversionszentrum erfüllt. Weitere Symmetrieelemente werden durch die Orientierung der organischen Gruppen aufgehoben. Es ist zu erkennen, dass die etherkoordinierten Lithiumionen (Li(1) und Li(1')) deutlich aus dem Clusterverband herausgerückt sind. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Silylgruppen an As(3)/As(3') eine von den Etherliganden abgewandte Orientierung einnehmen.

3.2.2 Reaktion von $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ mit $i\text{Pr}_3\text{SiPLi}_2$

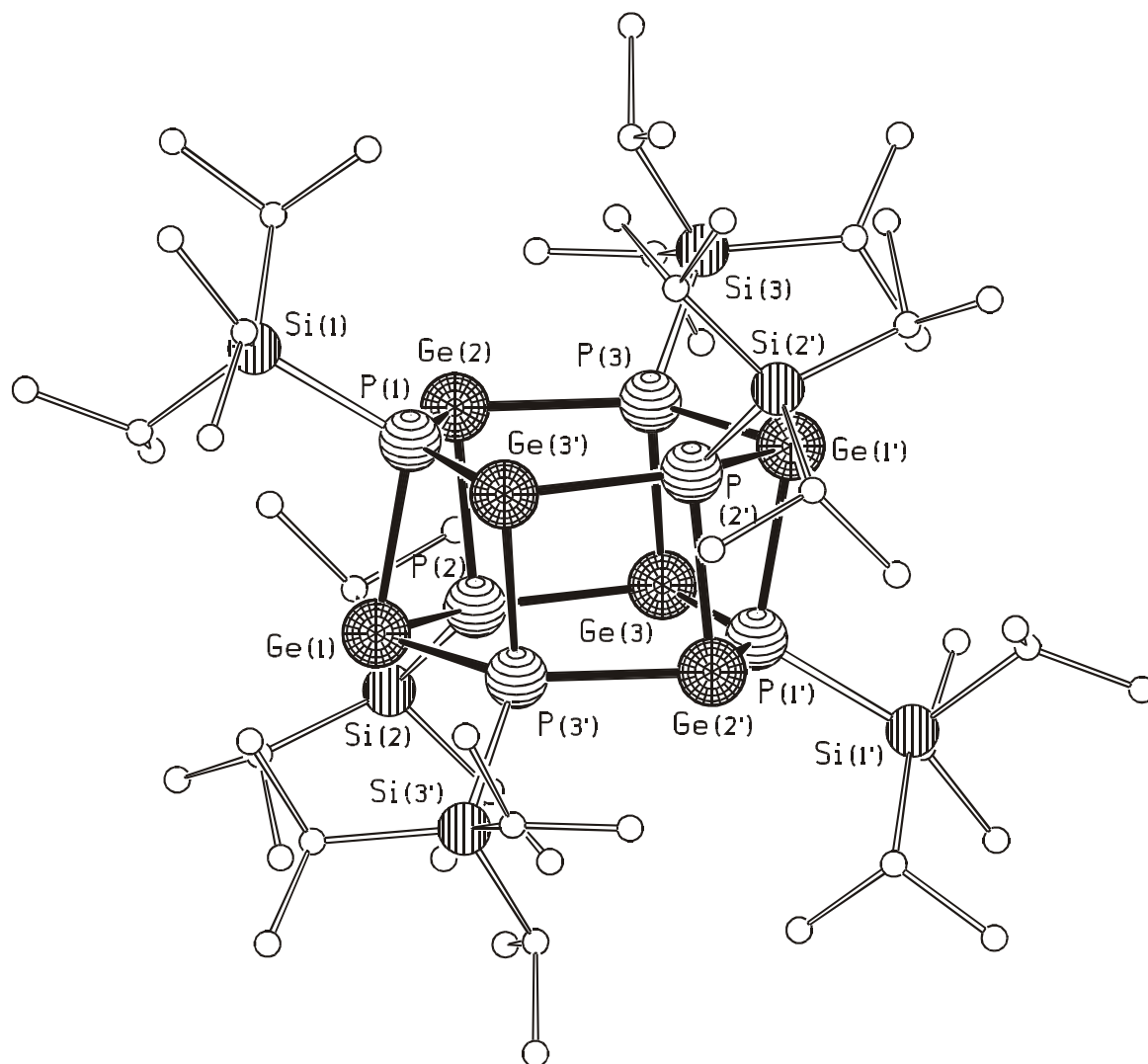
Bislang sind nur wenige, strukturell charakterisierte Ge(II)-Phosphorverbindungen bekannt. Die meisten Publikationen zu diesem Thema befassen sich mit entsprechenden monomeren und dimeren Spezies.^[21, 22] Aus diesem Grund wurde versucht, eine zu **1** und **3** isostrukturelle Germanium-Phosphorverbindung zu synthetisieren. Bei der Reaktion von $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ mit $i\text{Pr}_3\text{SiPLi}_2$ im Verhältnis 1:1 entsteht nicht wie zunächst erwartet eine heptamere Germanium-Phosphorverbindung sondern die hexamere Spezies $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**5**).

Die Struktur von $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**5**)

Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **5** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei Molekülen in der Elementarzelle. Das eine Molekül liegt auf einem Inversionszentrum, während das andere eine allgemeine Lage einnimmt. Diese unterscheiden sich aber nur geringfügig. Ihre Struktur ist in Abbildung 10 wiedergegeben. In den Tabellen 9 und 10 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Die Molekülstruktur von **5** besteht aus einem verzerrten hexagonalen Prisma, das von sechs Phosphor- und sechs Germaniumatomen gebildet wird. Das Gerüst wird von zwei Ge_3P_3 -Ringen in Sesselkonformation aufgebaut. Die Pnikogenatome binden an je einen $i\text{Pr}_3\text{Si}$ -Rest und weisen damit eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Dagegen sind die Germaniumatome an keinen exocyclischen Liganden gebunden. Sie haben eine Koordinationszahl von drei.

Die gemittelten Ge–P-Bindungsabstände in **5** innerhalb der Ge_3P_3 -Sechsringe sind mit 242.5 pm etwas kürzer als die entsprechenden Ge–P-Abstände zwischen den beiden Sechsringen (247.7 pm). Ähnliche Ge–P-Bindungslängen werden für die endocyclischen Bindungen in der Verbindung $[\text{Ge}(\text{P}i\text{Pr}_2)_2]_2$ mit 242.4(1) pm beobachtet, während die exocyclischen Ge–P-Bindungen aufgrund

Abbildung 10: Molekülstruktur von **5** im KristallTabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **5**

Ge(1)–P(1)	247.6(2)	Ge(3)–P(3)	247.2(2)	Ge(2)–P(1)	243.8(2)	P–Si	226.6(3)–227.9(2)
Ge(2)–P(2)	248.7(2)	Ge(1)–P(2)	242.8(2)	Ge(2)–P(3)	241.6(2)		

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **5**

Ge–P–Ge (Vierring)	81.87(7)–91.92(6)	P–Ge–P (Vierring)	85.84(6)–88.83(7)
Ge–P–Ge (Sechsring)	135.14(7)–137.67(9)	P–Ge–P (Sechsring)	100.71(6)–103.48(6)

der nur dreifach koordinierten Phosphoratome nur 239.8(1) pm lang sind.^[22] In der Ge(IV)–P-Käfigverbindung [(Me₂Ge)₆P₄] sind die Ge–P-Bindungslängen mit 232.2(8) pm erwartungsgemäß kürzer.^[20] Die endocyclischen Winkel P–Ge–P innerhalb der viergliedrigen und sechsgliedrigen Ringen variieren in einem Bereich von 85.84(6)°–88.83(7)° bzw. 100.71(6)°–103.48(6)°. An den drei symmetrieunabhängigen Ge-Zentren sind diese Winkel annähernd gleich: So beträgt die Winkelsumme für das Ge(1)-Atom 279.08(7)°, mit P(1)–Ge(1)–P(2) 88.83(7)°, P(1)–Ge(1)–P(3') 86.77(7)° und P(2)–Ge(1)–P(3') 103.48(6)°. Durch die sperrigen Silylgruppen am Phosphor resultieren größere endocyclische Winkel am Phosphor, die für alle drei Sorten annähernd gleich groß sind: z.B. für P(1): Ge(1)–P(1)–Ge(3') 90.63(7)°, Ge(1)–P(1)–Ge(2) 88.92(7)° und Ge(2)–P(1)–Ge(3') 137.62(7)°.

Die Zusammensetzung des Clusters ist durch eine korrekte Elementaranalyse sowie die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie belegt. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die erwarteten zwei Signale für die Protonen der *i*Pr-Gruppen beobachtet. Ein Dublett bei $\delta = 1.42$ ppm und ein Septett bei $\delta = 1.82$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz können den Protonen der CH- bzw. CH₃-Gruppen zugeordnet werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -323.3$ ppm registriert.

3.2.3 Reaktion von PbCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$

Reaktionen von dilithiierten Arsanen und Phosphanen mit PbCl_2 verliefen anders als die oben beschriebenen Umsetzungen. Sie führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. In den meisten Fällen kam es zu Redoxreaktionen unter Bildung von elementarem Blei und farblosen Lösungen. Aus diesem Grund kamen die unsymmetrisch silylierte Gruppe 15 Verbindungen $i\text{Pr}_3\text{SiE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) zum Einsatz. Durch die Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PbCl_2 kann das Bleiarsanid $[\text{Pb}_6(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**6**) neben geringen Mengen elementaren Bleis als schwarze Kristalle isoliert werden. Gegenüber $i\text{Pr}_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ zeigt PbCl_2 keine Reaktion, die Umsetzung von PbCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ führt zur Bildung von elementarem Blei.

*Die Struktur von $[\text{Pb}_6(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**6**)*

Die Strukturlösung zeigt, dass **6** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Abbildung 11 gibt die Molekülstruktur von **6** wieder, wichtige Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 11 und 12 entnommen werden.

Bei **6** und **5** handelt es sich um gleichartig aufgebaute Molekülstrukturen, die ein hexagonales Prisma als Strukturmotiv aufweisen. Das Molekül von **6** wird alternierend aus sechs Blei- und sechs Arsenatomen gebildet. Abbildung 12 zeigt die Projektion des Clusters senkrecht zu den Pb_3As_3 -Ringen, in dieser Darstellung ist die starke Verzerrung des Gerüsts sichtbar. In **6** sind die $\text{Pb}-\text{As}$ -Bindungen innerhalb der Sechsringe im Mittel 280.0 pm lang, zwischen den Sechsringen werden Werte von durchschnittlich 282.8 pm beobachtet. Bei **6** handelt es sich um die erste molekulare Blei-Arsenverbindung, deren Struktur mittels Röntgenbeugung bestimmt wurde. Bindungen zwischen Blei und Arsen konnten jedoch bereits in der quaternären Phase $\text{K}_8\text{NbPbAs}_5$ beobachtet werden. Diese Verbindung weist diskrete $[\text{NbPbAs}_5]^{8-}$ -Anionen auf, die durch einen NbAs_2Pb -Vierring gebildet werden, dessen Nb-Atom zwei exocyclische As-Liganden aufweist und dessen Bleiatom an ein weiteres Arsenatom gebunden ist. In diesem Anion betragen die $\text{Pb}-\text{As}$ -Bindungen im Ring 283.7(2) pm und 285.6(2) pm, die terminale $\text{Pb}-\text{As}$ -Bindung ist mit 270.5(2) pm erwartungsgemäß etwas kürzer.^[59]

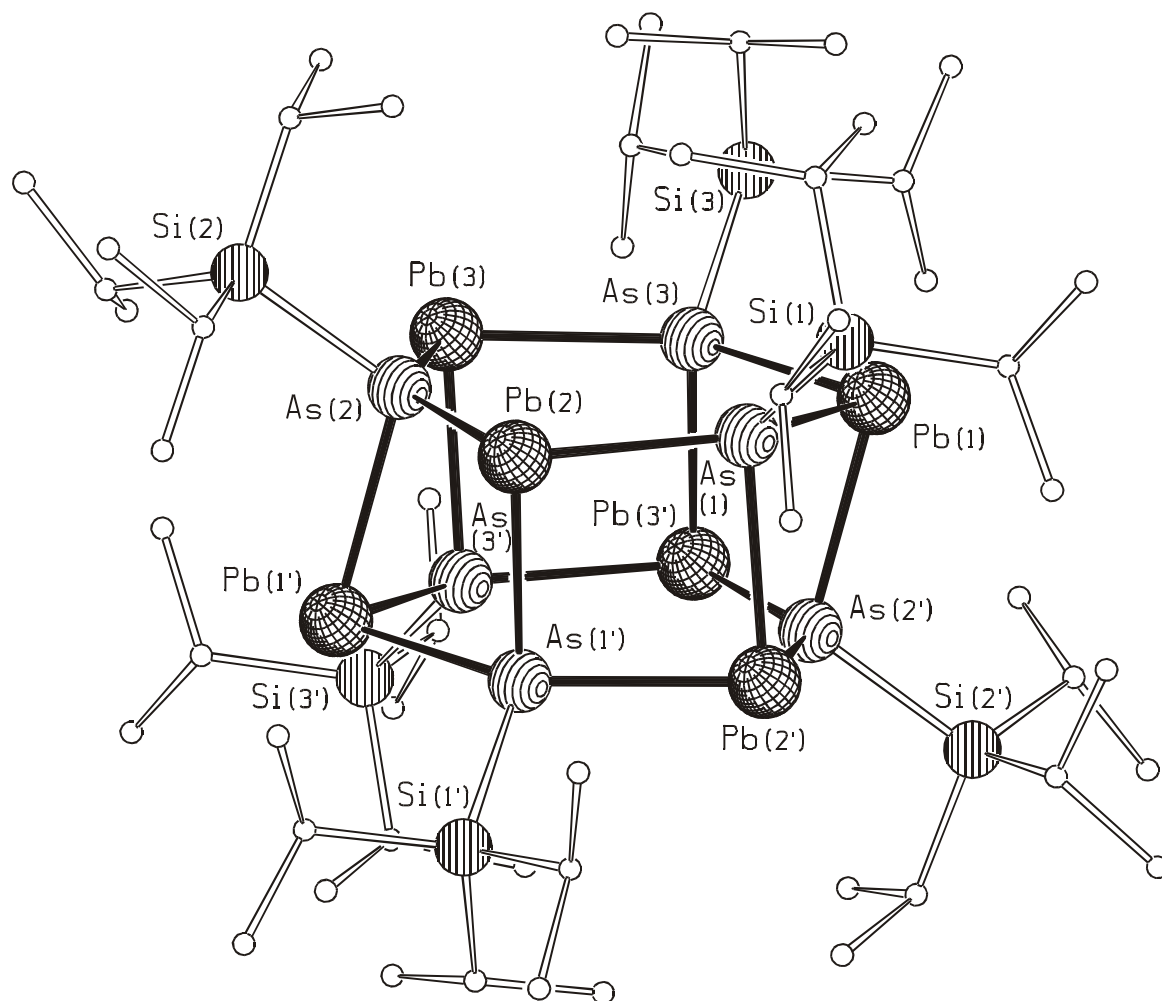


Abbildung 11: Molekülstruktur von **6** im Kristall

Tabelle 11: Ausgesuchte Bindungslängen [pm] in **6**

As(1)–Pb(1)	280.6(1)	As(2)–Pb(3)	280.4(1)	As(1)–Pb(2')	283.7(2)	As(1)–Si(1)	236.0(4)
As(1)–Pb(2)	279.4(1)	As(3)–Pb(1)	279.6(1)	As(2)–Pb(1')	281.7(2)	As(2)–Si(2)	236.5(3)
As(2)–Pb(2)	280.2(1)	As(3)–Pb(3)	280.2(1)	As(3)–Pb(3')	283.2(2)	As(3)–Si(3)	236.5(4)

Tabelle 12: Ausgesuchte Bindungswinkel [°] in **6**

Pb–As–Pb (Vierring)	90.78(5)–92.69(4)	As–Pb–As (Vierring)	83.86(3)–85.76(5)
Pb–As–Pb (Sechsring)	139.28(4)–140.37(5)	As–Pb–As (Sechsring)	99.34(4)–100.29(4)

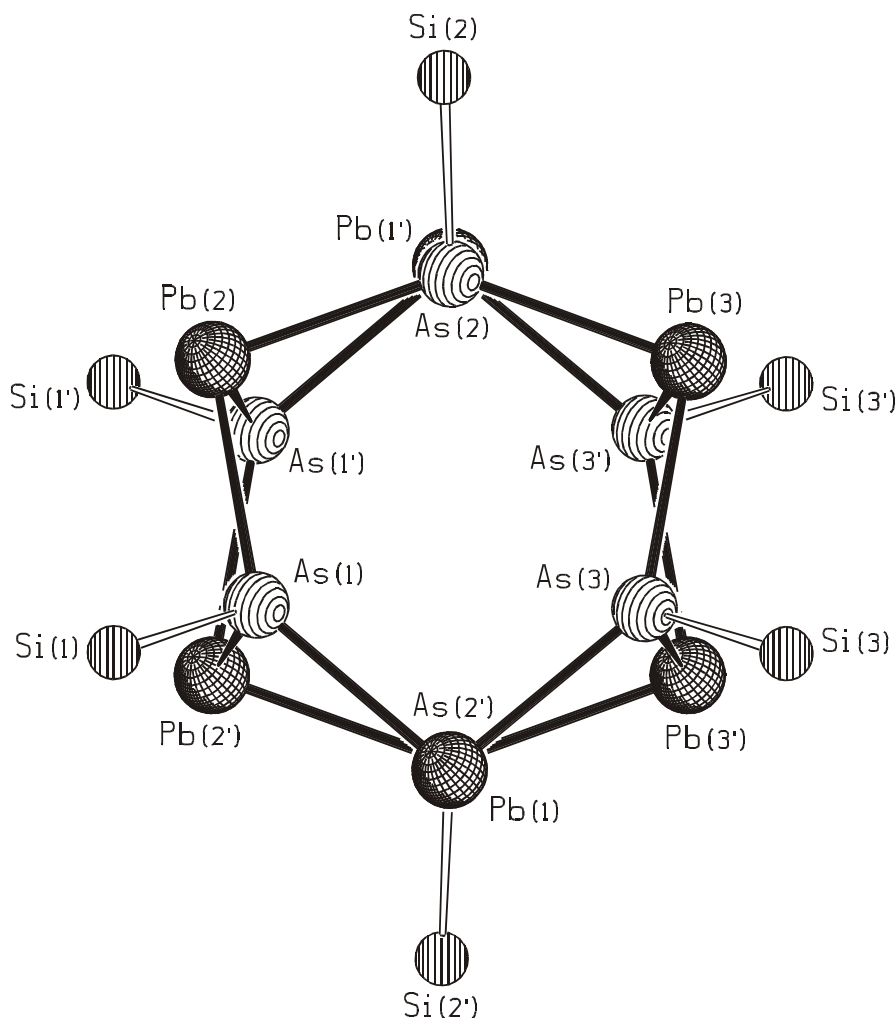


Abbildung 12: Projektion des Pb_6As_6 -Clusters in **6** senkrecht zu den Pb_3As_3 -Ringen

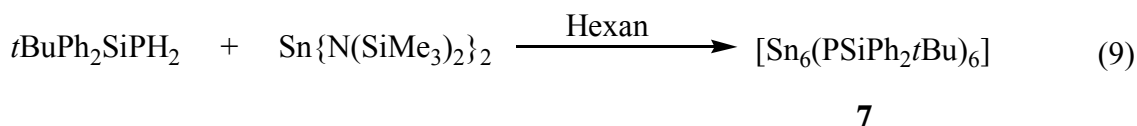
Thermogravimetrische Untersuchungen von **6** im Vakuum zeigen einen einstufigen Zersetzungsprozess im Temperaturbereich von 160–190 °C mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei 177 °C. Der Massenverlust beträgt 49.9 % (berechnet für die Bildung reinen Bleis: 52.85 %). Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verunreinigung von **6** mit elementarem Blei entspricht dies einem vollständigen Verlust der Triisopropylsilylgruppen sowie des Arsens. Das von dem erhaltenen graumetallischen Rückstand aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt erwartungsgemäß lediglich die Reflexe des elementaren Bleis.

Die Neigung von Verbindung **6** zur Zersetzung unter Bildung flüchtiger Arsenverbindungen wird auch durch das EI-Massenspektrum bestätigt. In diesem können keine bleihaltigen Fragmente beobachtet werden, stattdessen treten Signale auf, die den Zersetzungsprodukten $(\text{AsSiPr}_3)_4$, $(\text{AsSiPr}_3)_3$ und As_4 zugeordnet werden können.

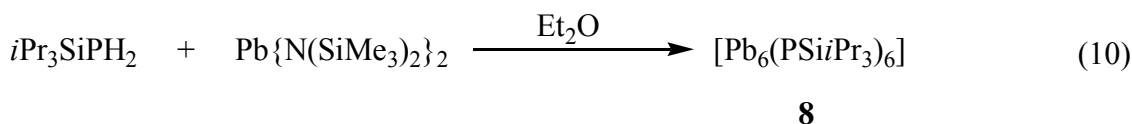
3.2.4 Reaktionen der primären Silylphosphanen $i\text{Pr}_3\text{SiPH}_2$ bzw. $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$ mit den Metallamiden $\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$)

Im Bereich der $\text{Sn(II)}\text{--P}$ -Verbindungen hat sich, wie in der Einleitung bereits erwähnt, gezeigt, dass sich Reaktionen ausgehend von primären Silylphosphanen und dem Zinnamid $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ gut zur Darstellung solcher Verbindungen eignen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden analoge Reaktionen ausgehend von den Phosphanen $i\text{Pr}_3\text{SiPH}_2$ und $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$ sowie den Metallamiden $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ und $\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ durchgeführt.

Tropft man zu einer Lösung von $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$ in Hexan bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$, so erhält man eine orange-rote Lösung, aus der sich nach Lagerung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ violette Kristalle von $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (**7**) in sehr guten Ausbeuten isolieren lassen.



$\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ reagiert mit $i\text{Pr}_3\text{SiPH}_2$ nach Gleichung 10 unter Bildung der analog aufgebauten hexameren Pb--P -Verbindung $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**8**)



Die Strukturen von $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (**7**) und $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**8**)

Die hexameren Spezies **7** und **8** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem bzw. drei Molekülen in der Elementarzelle. Abbildungen 15 und 16 geben die Strukturen von **7** bzw. **8** wieder. In den Tabellen 13, 14 und den Tabellen 15 und 16 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **7** bzw. **8** aufgelistet.

Die inversionssymmetrischen Molekülstrukturen der beiden Verbindungen weisen ein verzerrtes hexagonalprismatisches Gerüst auf, das von sechs Zinn- bzw. Blei- und sechs Phosphoratomen gebildet wird. Diese Prismen werden von zwei M_3P_3 -Ringern ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) in Sesselkonformation aufgebaut. Die Metallatome weisen keine exocyclischen Liganden auf und sind dreifach

koordiniert, die Phosphoratome binden an je einen *t*BuPh₂Si- bzw. *i*Pr₃Si-Rest und weisen damit eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Die Struktur von **7** gleicht weitgehend dem von Driess und Mitarbeiter beschriebenen Sn₆P₆-Prisma,^[29] das anstelle der *t*BuPh₂Si-Substituenten, *i*Pr₃Si-Gruppen an den P-Atomen trägt. Die Molekülstruktur von **8** entspricht weitgehend der des Pb-As-Cluster [Pb₆(AsSi*i*Pr₃)₆] (**6**). Verwandte Käfig-Verbindungen sind auch aus der Aluminium/Phosphor-Chemie bekannt. Der Al₆P₆-Cluster weist im Gegensatz zu **7** und **8** jedoch Liganden an den Aluminium-Atomen auf.^[53] Die Sn–P-Bindungen in **7** innerhalb der Sechsringe sind mit durchschnittlich 266.3 etwas kürzer als zwischen den Sechsringen mit 267.3 pm. Die Sn–P-Bindungen sind demnach in **7** etwas länger als in der *i*Pr₃Si-substituierten Verbindung [Sn₆(PSi*i*Pr₃)₆] mit 262.6(3)–266.5(3) pm. Diese längeren Sn–P-Bindungen sind vermutlich eine Folge der sterisch anspruchsvollen Silylgruppen in **7**. In **8** sind die Pb–P-Bindungen innerhalb der Sechsringe 273.67 pm lang, zwischen den Sechsringen werden Werte von durchschnittlich 278.67 pm beobachtet. In der dimeren Pb(II)–P-Verbindung [Pb(μ-*Pt*Bu₂)(*Pt*Bu₂)]₂ betragen die endocyclischen Pb–P-Bindungen 281.2(3) pm, während die exocyclischen Pb–P-Bindungen aufgrund der hier nur dreifach koordinierten Phosphoratome nur 278.1(4) pm lang sind.^[40]

Im Gegensatz zu den Sn–P-Käfigverbindungen **1**, **2** und [Sn₆(PSi*i*Pr₃)₆], die *i*Pr₃Si-Substituenten aufweisen, ist die *t*BuPh₂Si-substituierte Verbindung **7** in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Dies erlaubt neben ³¹P{¹H}- (siehe Abbildung 13) auch die Aufnahme eines ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrums. Man beobachtet ein Spektrum höherer Ordnung bei einer Verschiebung von δ = 1209 ppm (siehe Abbildung 14).

Verbindung **8** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ = –367.1 ppm, das Bleisateliten trägt. Die ¹J_{Pb} – Kopplungskonstante beträgt 1457 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man die Signale für die CH₃-Protonen als Dublett bei δ = 1.28 ppm und die Protonen der CH-Gruppen als Septett bei δ = 1.52 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.3 Hz.

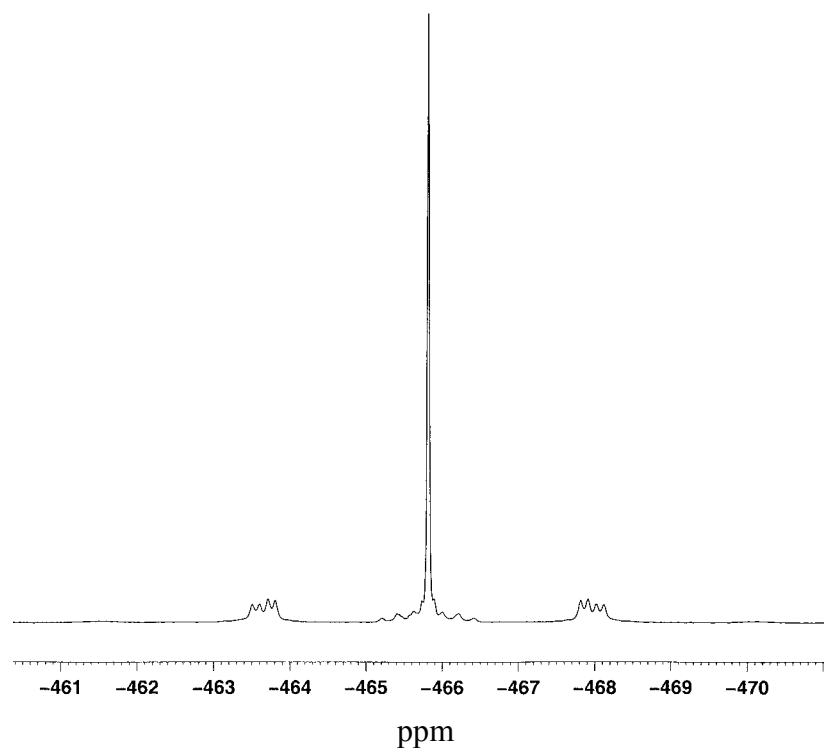


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** bei Raumtemperatur in THF-D8

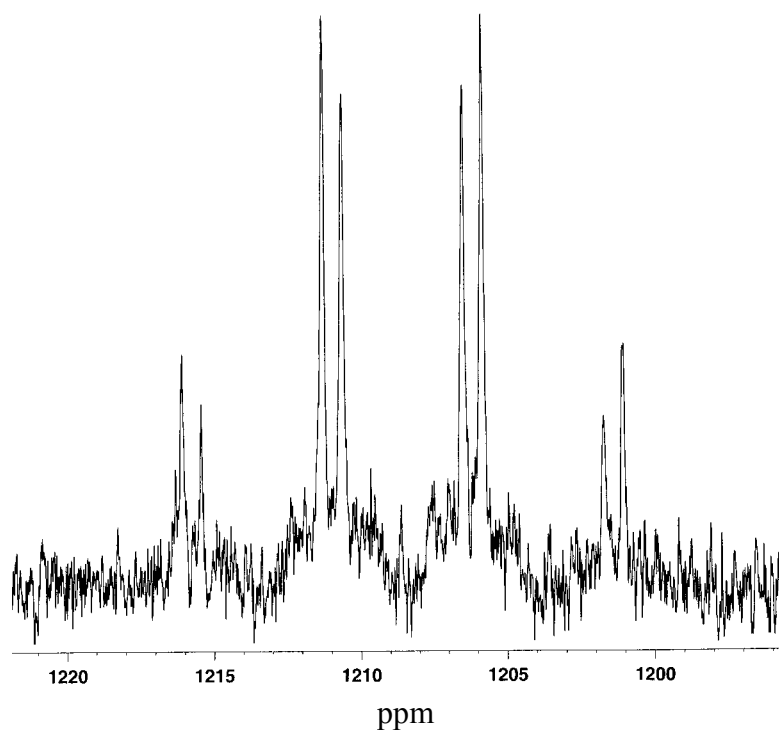
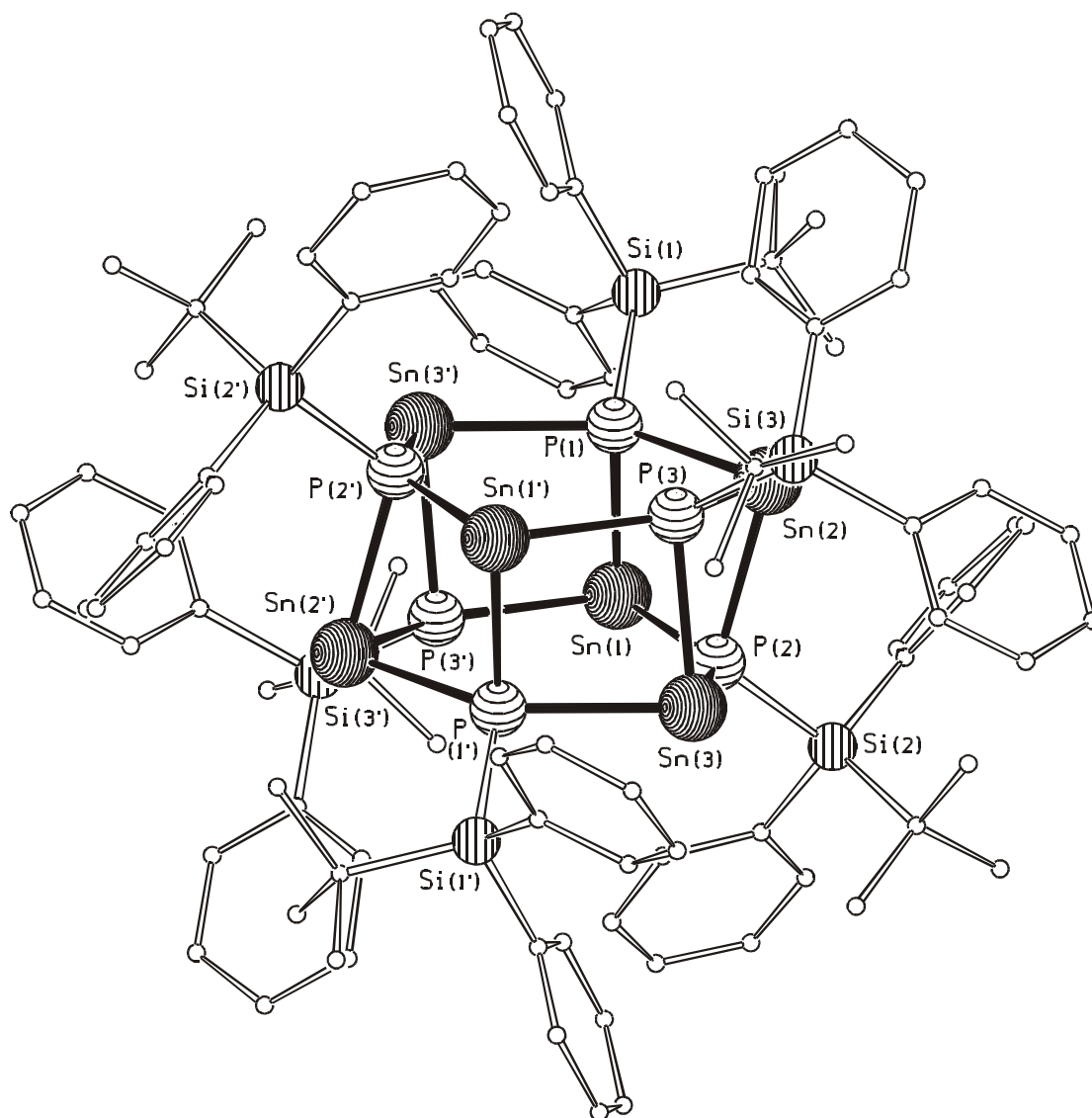


Abbildung 14: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **7** bei Raumtemperatur in THF-D8

Abbildung 15: Molekülstruktur von **7** im KristallTabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **7**

Sn(1)–P(1)	267.5(3)	Sn(2)–P(1)	265.6(3)	Sn(2)–P(3)	266.1(3)	P–Si	226.0(5)–227.2(5)
Sn(1)–P(2)	265.8(3)	Sn(2)–P(2)	267.3(3)	Sn(3)–P(3)	267.0(3)		

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **7**

Sn–P–Sn (Vierring)	90.34(1)–91.27(1)	P–Sn–P (Vierring)	84.68(1)–85.76(1)
Sn–P–Sn (Sechsring)	140.7(1)–140.97(1)	P–Sn–P (Sechsring)	98.19(1)–98.47(1)

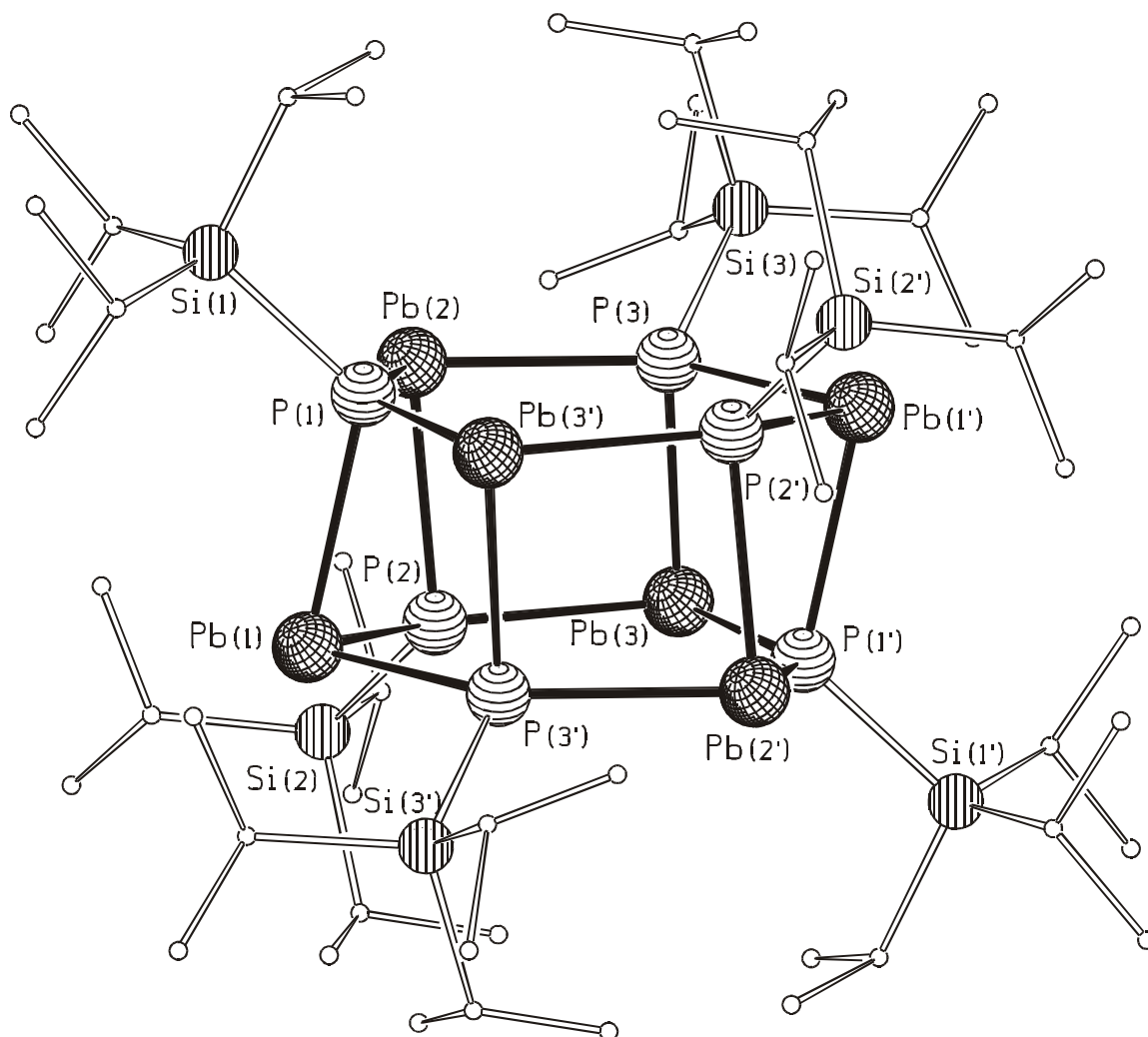


Abbildung 16: Molekülstruktur von **8** im Kristall

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **8**

Pb(1)–P(1)	279.8(5)	Pb(2)–P(1)	272.4(5)	Pb(2)–P(3)	274.7(4)	P–Si	227.9(6)–228.8(6)
Pb(1)–P(2)	273.0(4)	Pb(2)–P(2)	278.6(5)	Pb(3)–P(3)	277.6(5)		

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **8**

Pb–P–Pb (Vierring)	90.22(1)–92.04(1)	P–Pb–P (Vierring)	85.12(2)–86.79(1)
Pb–P–Pb (Sechsring)	138.2(2)–139.82(2)	P–Pb–P (Sechsring)	99.85(2)–100.83(1)

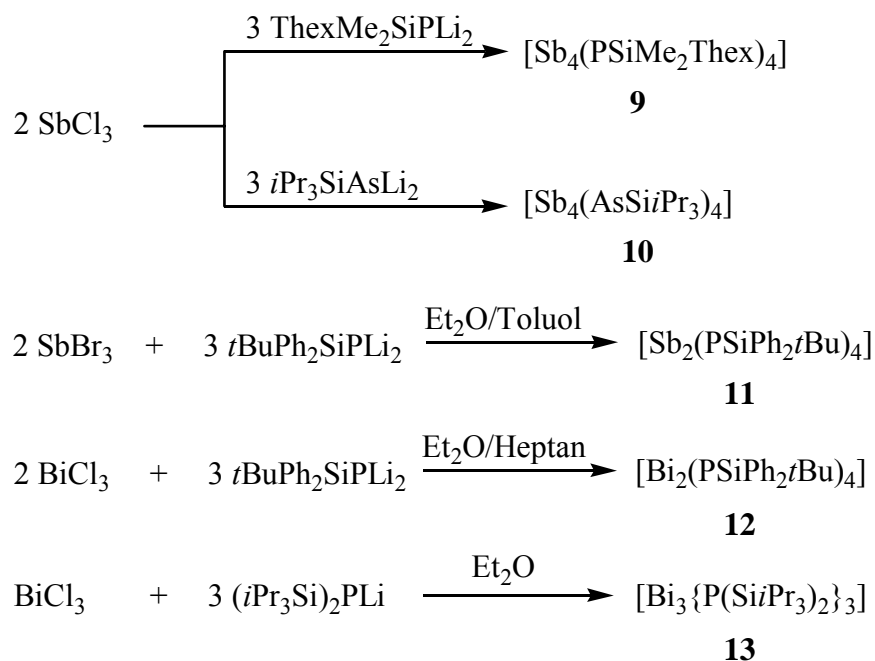
Tabelle 17: Gemittelte Strukturparameter verschiedener hexagonalprismatischer Verbindungen des Typs $[M_6(ESiR_3)_6]$ ($M = \text{Ge, Sn, Pb}$; $E = \text{P, As}$; $R_3Si = i\text{Pr}_3Si, t\text{BuPh}_2Si$)

Verbindung $[M_6(PSiR_3)_6]$	M–P [pm] (Sechsring)	M–P [pm] (zwischen beiden M_3P_3 - Ringern)	M–P–M [°] (Vierring)	M–P–M [°] (Sechsring)	P–M–P [°] (Vierring)	P–M–P [°] (Sechsring)
5 ($M = \text{Ge}$)	242.67	247.83	90.42	136.77	87.1	102.47
$[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]^{[29]}$	262.65	266.47	89.76	138.43	87.1	100.33
7 $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$	266.27	267.27	90.64	140.73	85.44	98.36
8 ($M = \text{Pb}$)	273.67	278.67	91.03	139	85.78	100.38
Verbindung $[M_6(\text{AsSi}R_3)_6]$	M–As [pm] (Sechsring)	M–As [pm] (zwischen beiden M_3As_3 - Ringern)	M–As–M [°] (Vierring)	M–As–M [°] (Sechsring)	As–M–As [°] (Vierring)	As–M–As [°] (Sechsring)
$[\text{Sn}_6(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6]^{[31]}$	270.87	273.77	91.06	138.8	85.8	100.6
6 ($M = \text{Pb}$)	280.1	283	91.73	139.77	84.83	99.83

Ein Vergleich der analog substituierten Verbindungen $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**5**), $[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ und $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**8**) zeigt, dass sich der etwas kleinere Ionenradius des Germaniums gegenüber Zinn und Blei – abgesehen von der verglichen mit Sn–P- und Pb–P-Bindungen etwas kürzere Ge–P-Bindung – kaum auf die Strukturparameter auswirkt. Die endocyclischen Winkel an den Sn-Atomen in $[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ bzw. den Pb-Atomen in **8** innerhalb der Sechs- und Vierringe sind etwas kleiner als in der Ge-Verbindung $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**5**), während die Winkel an den Phosphorzentren geringfügig zunehmen. Bei nahezu gleichen Sn–P-Bindungslängen, wie die beobachteten in Verbindung $[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$, zeigt $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (**7**) etwas größere Sn–P–Sn- und entsprechend kleinere P–Sn–P-Bindungswinkel, was auf den Einfluss der sterisch anspruchsvolleren $t\text{BuPh}_2\text{Si}$ -Substituenten zurückzuführen ist. Aufgrund des größeren Ionenradius von Arsen gegenüber Phosphor sind die M–E-Bindungen der As-Verbindungen länger. Alle weiteren Strukturparameter bleiben beim Austausch von P gegen As praktisch unverändert.

3.3 Synthese und Charakterisierung von Pnikogenverbindungen der Elemente der 15. Gruppe

In Anlehnung an die erfolgreiche Synthese von molekularen 14/15-Verbindungen durch Umsetzung von MCl_2 ($M = Ge, Sn, Pb$) mit Dilithium(silyl)phosphandiiden bzw. Dilithium(silyl)arsandiiden (R_3SiELi_2 , $E = P, As$) oder der gemischt silylierten Verbindung $iPr_3SiAs(SiMe_3)_2$ wurde versucht, auf analoge Weise auch 15/15'-Verbindungen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Halogenide $SbCl_3$, $SbBr_3$ und $BiCl_3$ als Ausgangsverbindungen verwendet und mit den genannten Pnikogenverbindungen sowie mit $(iPr_3Si)_2PLi$ zur Reaktion gebracht. Im folgenden Schema 4 sind die durchgeführten Umsetzungen zusammengestellt.



Schema 4: Umsetzungen von EX_3 ($E = Sb, Bi$; $X = Cl, Br$) mit verschiedenen lithiierten Phosphanen und Arsanen

3.3.1 Reaktionen von $SbCl_3$ mit R_3SiELi_2 ($E = P, As$; $R_3Si = \text{ThexMe}_2\text{Si}, i\text{Pr}_3\text{Si}$)

Bei der Reaktion von $SbCl_3$ in einem Toluol/Ether-Gemisch mit $\text{ThexMe}_2\text{SiPLi}_2$ entsteht eine leuchtend rote Lösung, aus der nach dem Filtrieren und Kühlen auf -35°C nadelförmige Kristalle

der Zusammensetzung $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$ (**9**) isoliert werden. **9** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$. Abbildung 18 gibt die Struktur von **9** wieder, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen 18 und 19 aufgelistet.

Die Struktur von $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$ (**9**)

Nach einer Kristallstrukturanalyse bilden die Antimon- und die Phosphoratome als zentrales Strukturmotiv einen Sb_4P_4 -Käfig (siehe Abbildung 17). Der Käfig besteht aus vier Sb_3P_2 -Fünfringen, die gemeinsame Kanten haben. Von einem Sb_4 -Tetraeder kann die Struktur von **9** dadurch abgeleitet werden, dass in vier der sechs Kanten $\text{ThexMe}_2\text{SiP}$ -Fragmente eingeschoben werden. Strukturell besteht eine enge Beziehung zwischen **9** und dem Realgar As_4S_4 , dessen Struktur durch den Einbau von Schwefelatomen in vier As-As -Bindungen eines As_4 -Tetraeders beschrieben werden kann. Auf Modifikationen des Antimons kann die Struktur von **9** nicht zurückgeführt werden. Eine Entsprechung gibt es jedoch zum P_8 -Käfig in der Struktur des *Hittorf'schen* Phosphors. Ein analoges Octaphosphan P_8R_4 ist bisher nicht bekannt. Beschrieben sind hingegen Übergangsmetallkomplexe mit entsprechenden P_8 -Liganden.^[60, 61] Eine zu **9** analoge Molekülstruktur weist der reine Antimonkäfig Sb_8R_4 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) auf, der bei der Reduktion von RSbCl_2 mit Magnesium neben Sb_4R_4 , Sb_3R_3 und SbR_3 erhalten wird.^[45]

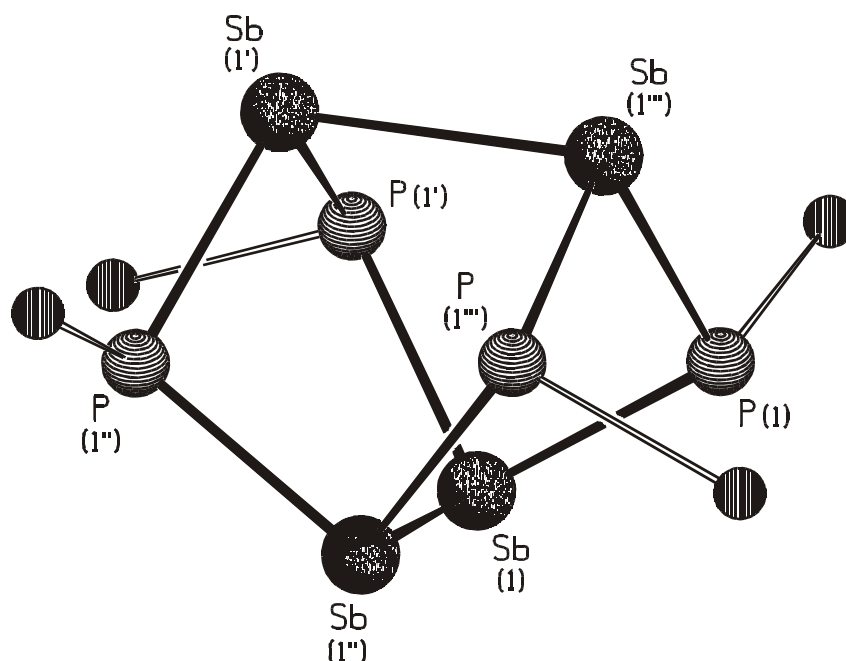


Abbildung 17: Struktur des Schweratomgerüsts in **9**

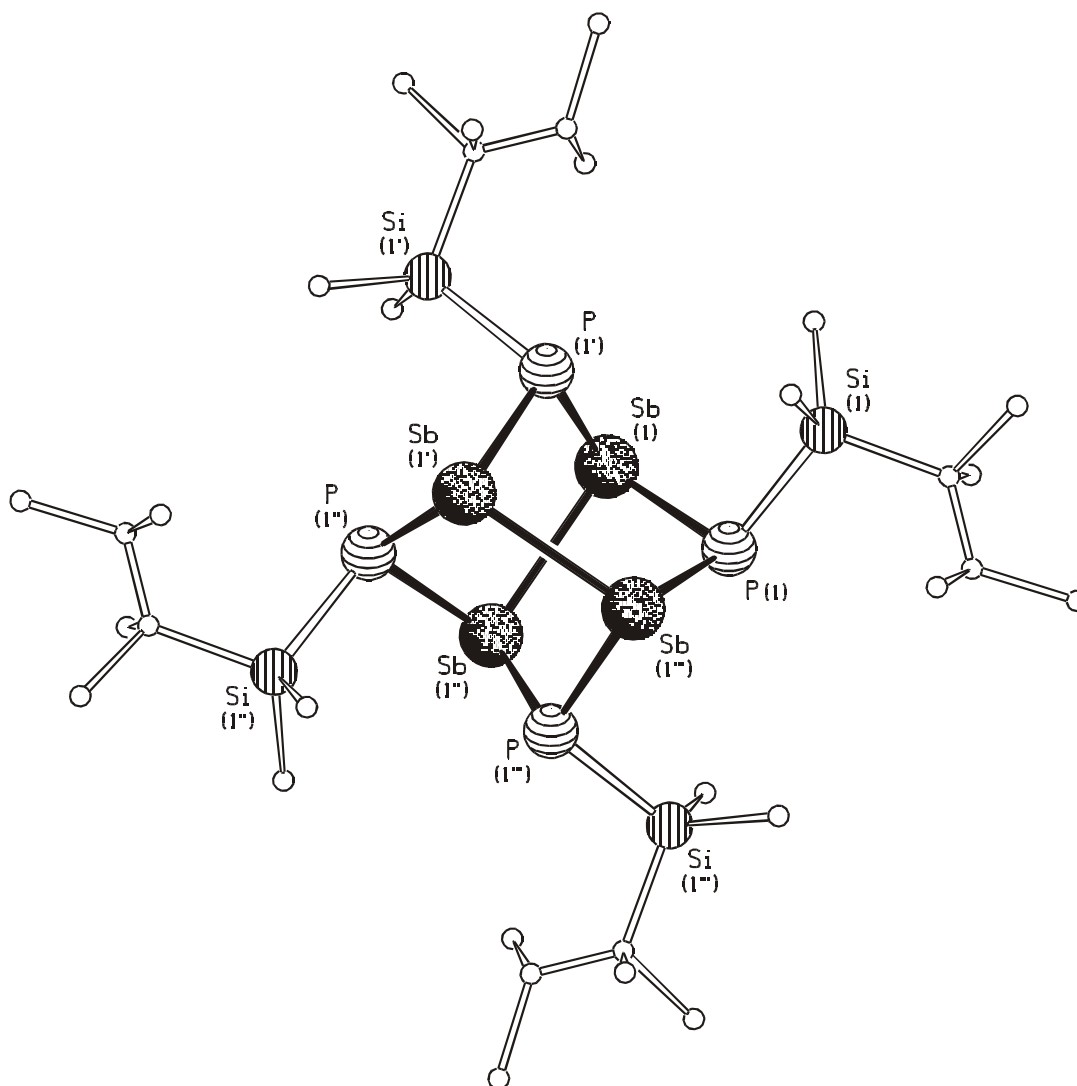


Abbildung 18: Molekülstruktur von **9** im Kristall

Tabelle 18: Ausgesuchte Bindungslängen [pm] in **9**

Sb(1)–P(1)	249.4(2)	Sb(1)–Sb(1'')	287.9(1)
Sb(1''')–P(1)	252.4(2)	P(1)–Si(1)	228.5(2)

Tabelle 19: Ausgesuchte Bindungswinkel [°] in **9**

Sb(1'')–Sb(1)–P(1)	90.42	P(1)–Sb(1)–P(1')	92.97	Si(1)–P(1)–Sb(1)	105.10
Sb(1''')–Sb(1)–P(1')	104.71	Sb(1)–P(1)–Sb(1''')	102.23	Si(1)–P(1)–Sb(1''')	106.22

Die Phosphoratome in **9** binden an je einen ThexMe₂Si-Substituenten, die Antimonatome weisen keine Substituenten auf. Erstaunlicherweise werden neben Sb–P-Bindungen auch zwei Sb–Sb-Bindungen im Käfig beobachtet was darauf hindeutet, dass es bei der Reaktion neben der LiCl-Abspaltung auch zu Redoxprozessen gekommen ist. Die Sb–Sb-Bindungen sind 287.9(1) pm lang, dies entspricht typischen Einfachbindungsabständen. So wird z. B. im Sb₂(SiMe₃)₄ eine Sb–Sb-Bindungslänge von 286.7 pm beobachtet,^[62, 63] in den polycyclischen Verbindungen Sb₈R₆ und Sb₈R₄ (R = CH(SiMe₃)₂) liegen die Sb–Sb-Bindungen im Bereich von 278.4(4)–287.3(3) pm.^[45] Die Sb–P-Bindungen sind in **9** 249.4(2)–252.4(2) pm lang, in der Verbindung [(tmeda)(Me₂NH)Na(CyP)₄Sb]₂ werden Sb–P-Bindungen von 248.9(3) bis 254.1(3) pm beobachtet; in der bicyclischen Verbindung [Sb₂(PAr)₂] (Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) sind diese Bindungen mit 256.5(1) bis 258.3(1) pm etwas länger.^[51, 52] Diese längeren Bindungen sind eine Folge der sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂-Reste.

Eine weitere Charakterisierung von **9** erfolgte durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, NMR- und IR- spektroskopie. Die analytischen Werte belegen die Summenformel Sb₄P₄Si₄C₃₂H₇₆. In Übereinstimmung damit entspricht im Massenspektrum von **9** das stärkste Signal dem Molekülion bei 1184 m/z. Daneben treten noch die Signale der Fragmente [Sb₄P₄(SiMe₂Thex)₃]⁺ und [Sb₃P₄Me₂(SiMe₂Thex)₃]⁺ auf. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **9** zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei $\delta = -104.5$, die Reaktionslösung zeigt darüber hinaus ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -65.1$, das vermutlich einer cyclischen Verbindung der Formel (PSiMe₂Thex)_n (n = 4, 6) zugeordnet werden kann, die als Nebenprodukt der Redoxreaktion anfällt.

Wird SbCl₃ mit *i*Pr₃SiAsLi₂ in einem Molverhältniss 2:3 in Et₂O bei –70 °C umgesetzt, so beobachtet man ebenfalls die Bildung einer roten Lösung. Aus dieser Lösung fallen bei –35 °C rote, rautenförmigen Kristalle aus. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich die zu **9** analoge Antimon-Arsenverbindung [Sb₄(AsSi*i*Pr₃)₄] (**10**) gebildet hat. **10** ist das erste Beispiel einer Käfigverbindung der Elementkombination Sb/As.

Die Struktur von [Sb₄(AsSi*i*Pr₃)₄] (10**)**

10 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit zwei unabhängigen inversionssymmetrischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 19 gibt die Struktur des Clustermoleküls wieder, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen 20 und 21 aufgelistet. Der molekulare Aufbau von **10** gleicht weitgehend dem von **9**: Zwei Sb₂-Fragmente

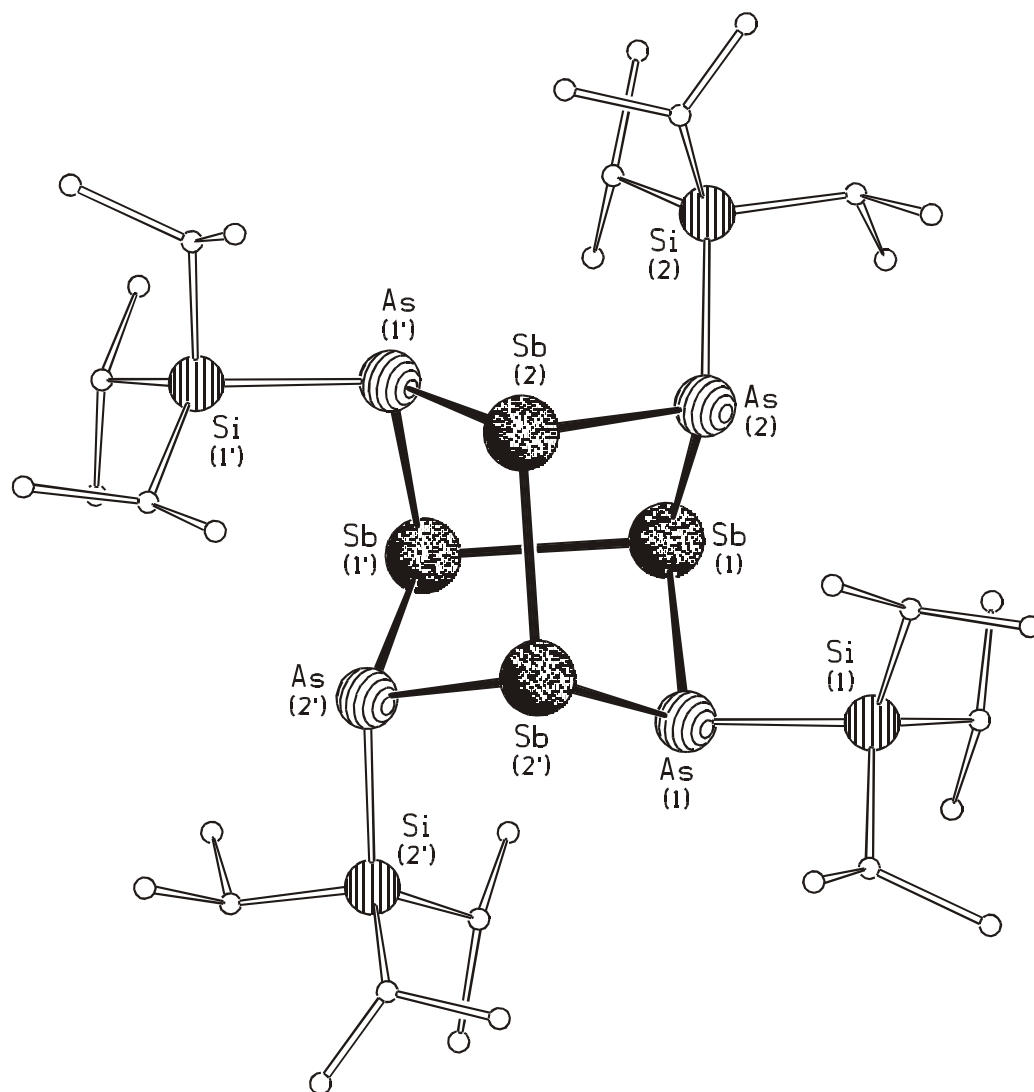


Abbildung 19: Molekülstruktur von **10** im Kristall

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **10**

Sb(1)–Sb(1')	289.0(2)	Sb–As	260.1(2)–261.6(2)
Sb(2)–Sb(2')	288.4(2)	Si–As	239.3–240.2

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **10**

Sb(1)–As(1)–Sb(2')	101.24(5)	As(1')–Sb(2)–As(2)	92.09(5)	As(1)–Sb(2')–Sb(2)	103.99(5)
Sb(1)–As(2)–Sb(2)	100.69(5)	As(1)–Sb(1)–Sb(1')	94.94(5)	As(2)–Sb(2)–Sb(2')	95.46(5)
As(1)–Sb(1)–As(2)	93.72(5)	As(2)–Sb(1)–Sb(1')	103.96(5)		

werden durch vier $i\text{Pr}_3\text{SiAs}$ -Einheiten miteinander verknüpft. Die Sb–Sb-Bindungen sind mit 288.4(2) pm bis 289.0(2) pm geringfügig länger als in **9**, die Sb–As-Bindungen liegen im Bereich von 260.1(2) pm bis 261.6(2) pm. Über Kristallstrukturen mit kovalenten Bindungen zwischen den Elementen Antimon und Arsen ist bisher nicht berichtet worden, bekannt ist jedoch die Koordinationsverbindung $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}]$, in der die Sb(V)-Zentren von $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ -Liganden koordiniert werden. In dieser Verbindung betragen die Sb–As-Abstände 266.4(1) pm.^[64] Das Massenspektrum von **10** zeigt den Molekülpeak bei 1416 m/z, darüber hinaus werden die Fragmente $[\text{Sb}_4\text{As}_4(\text{SiPr}_3)_3]^+$, $[\text{Sb}_4(\text{AsSiPr}_3)_3]^+$, $[\text{Sb}_4\text{As}_3(\text{SiPr}_3)_2]^+$ und $[\text{Sb}_2(\text{AsSiPr}_3)_2]^+$ beobachtet.

Die Verbindungen **9** und **10** können als Dimere der arylsubstituierten schmetterlingsartigen Verbindungen $[\text{E}'_2(\text{PAr})_2]$ ($\text{E}' = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) aufgefasst werden (siehe Seite 11). Verbindungen mit einem derartigen Aufbau konnten bei Reaktionen von SbCl_3 mit verschiedenen Dilithium(silyl)phosphandiiden und -arsandiiden jedoch nicht beobachtet werden. Lediglich im Massenspektrum von **10** wird ein Signal beobachtet, das der halben Molekülmasse entspricht; das Massenspektrum von **9** zeigt ein solches Signal nicht.

3.3.2 Reaktion von SbBr_3 mit $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$

Bringt man SbBr_3 und $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ in einem Toluol/Ether-Gemisch bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion, entsteht eine rote Lösung. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Heptan aufgenommen und von dem entstandenen LiBr befreit. Aus dieser Lösung fallen nach wenigen Tagen gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**11**) aus.

Die Struktur von $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**11**)

11 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 20 stellt die Molekülstruktur von **11** im Festkörper dar. In den Tabellen 22 und 23 sind die wichtigsten Abstände und Winkel in **11** zusammengefasst. Bei **11** handelt es sich um ein bicyclisches Molekül aus zwei Antimon- und vier Phosphoratomen. Die Phosphoratome weisen je einen $t\text{BuPh}_2\text{Si}$ -Substituenten auf, die Antimonatome zeigen keine exocyclischen Liganden. Die Molekülstruktur setzt sich aus einem fünfgliedrigen Sb_2P_3 -Ring und einem dreigliedrigen Sb_2P -Ring zusammen. Die Sb_2 -Einheit darin bildet die gemeinsame Kante dieser Ringe. In der Literatur

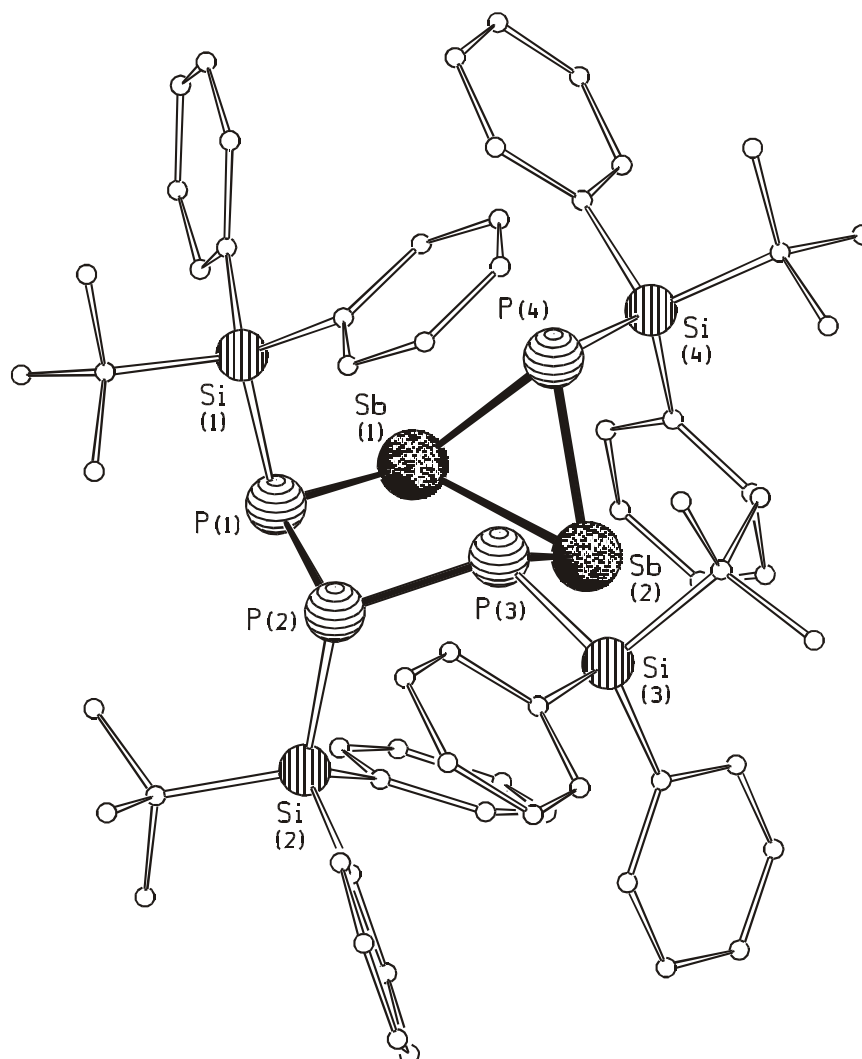


Abbildung 20: Molekülstruktur von **11** im Kristall

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **11**

Sb(1)–Sb(2)	276.8(2)	Sb(2)–P(3)	255.9(2)	P(2)–P(3)	219.9(2)	P(3)–Si(3)	226.9(2)
Sb(1)–P(1)	255.3(2)	Sb(2)–P(4)	254.4(2)	P(1)–Si(1)	228.7(2)	P(4)–Si(4)	227.8(2)
Sb(1)–P(4)	255.3(2)	P(1)–P(2)	219.9(2)	P(2)–Si(2)	229.4(2)		

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **11**

Sb(1)–Sb(2)–P(4)	57.28(5)	Sb(1)–P(4)–Sb(2)	65.77(6)	P(1)–P(2)–P(3)	99.86(8)
Sb(2)–Sb(1)–P(1)	92.63(4)	Sb(1)–P(1)–P(2)	110.71(7)	P(1)–Sb(1)–P(4)	86.11(6)
Sb(2)–Sb(1)–P(4)	56.94(5)	Sb(2)–P(3)–P(2)	112.99(6)	P(3)–Sb(2)–P(4)	104.30(6)

finden sich einige Beispiele für Verbindungen mit einem zu **11** analogen Aufbau. So ist die homocyclische Verbindung P_6tBu_4 , die vor einigen Jahren von *Baudler* und Mitarbeiter synthetisiert wurde, bekannt.^[65] Das Vorliegen von Sb–Sb- und P–P-Bindungen in **11** zeigt, dass es bei dieser Reaktion wie auch bei den oben genannten Reaktionen von $SbCl_3$ mit $ThexMe_2SiPLi_2$ bzw. $iPr_3SiAsLi_2$ zu Redoxprozessen gekommen ist. Die Sb–Sb-Bindung ist mit 276.8(2) pm etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen in **9** und **10**. Diese Verkürzung ist vermutlich eine Folge der Verbrückung durch P(4). In der bicyclischen Verbindung $[Sb_2(PAr)_2]$ (Ar = 2,4,6- $(tBu)_3C_6H_2$), in der eine Sb_2 -Einheit durch zwei PAr-Fragmente verbrückt wird, ist die Sb–Sb-Bindung bis auf 272.3(1) pm verkürzt.^[51] Die P–P- bzw. P–Sb-Bindungen in **11** entsprechen mit Durchschnittswerten von 219.6 pm bzw. 255.2 pm typischen Einfachbindungsabständen. Die beiden Ringe sind entlang der Sb_2 -Achse deutlich gegeneinander verkippt, der P(1)–Sb(1)–P(4)-Winkel beträgt 86.11(6)°, der P(3)–Sb(2)–P(4)-Winkel beträgt 104.3(6)°. Der große Unterschied dieser beiden Winkel ist auf die unterschiedliche Orientierung der Silylgruppen an P(1) und P(3) zurückzuführen: Der Silylrest an P(1) nimmt eine *trans* Orientierung bezüglich der benachbarten Sb(1)–P(4)-Bindung ein während der Silylrest an P(3) *cis* zur Sb(2)–P(4)-Bindung angeordnet ist. Der Torsionswinkel Si(3)–P(3)–Sb(2)–P(4) beträgt infolgedessen nur 46.1° während der Torsionswinkel Si(1)–P(1)–Sb(1)–P(4) 135.7° beträgt. In der Verbindung P_6tBu_4 sind die Substituenten anders orientiert. Die drei benachbarten Reste des tBu_3P_3 -Fragments zeigen eine *all-trans* Anordnung, wobei die beiden äußeren *tBu*-Gruppen *trans* zu dem P_3 -Ring angeordnet sind. Der Dreiring ist ähnlich wie in **11** um ca. 90° gegen den Fünfring verkippt.

In den in Abbildungen 21, 22 und 23 dargestellten $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Antimon-Phosphorverbindung **11** lässt sich das Vorliegen der unterschiedlichen Orientierung der Silylgruppen an P(1) und P(3) bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen auch in Lösung erkennen. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt zwei Signale mit Tripletstruktur bei $\delta = -245$ bzw. -31 ppm, die den Phosphoratomen P(4) und P(2) zugeordnet werden können, sowie ein breites Signal bei $\delta = -120$ ppm. Dieses Signal wird mit steigender Temperatur zunehmend schärfer und wird bei +70 °C als Dublett von Dubletts bei $\delta = -117.3$ ppm für die chemisch äquivalenten Phosphoratom P(1) und P(3) detektiert (AM₂X-Spinsystem). Die Kopplungskonstanten betragen: $^1J_{PP} = 400$ Hz, $^2J_{PP} = 96$ Hz. Bei tiefen Temperaturen (–50 °C) sind vier Multipletts bei $\delta = -34$, $\delta = -97.5$, $\delta = -155$ und $\delta = -256.55$ ppm für die vier unterschiedlichen P-Atome erkennbar.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV und 210 °C) von **11** kann kein Molekülpeak beobachtet werden, als Signal höchster Masse wird das Fragment $[(PSiPh_2tBu)_3]^+$ bei 810 m/z beobachtet.

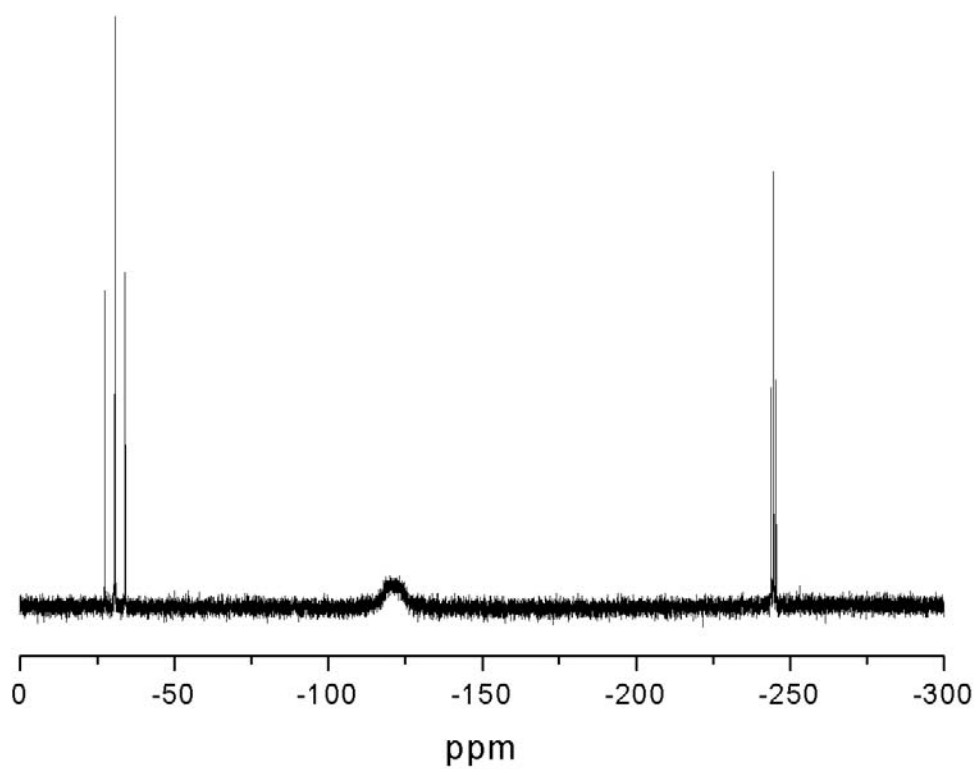


Abbildung 21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** bei Raumtemperatur in Toluol-D8

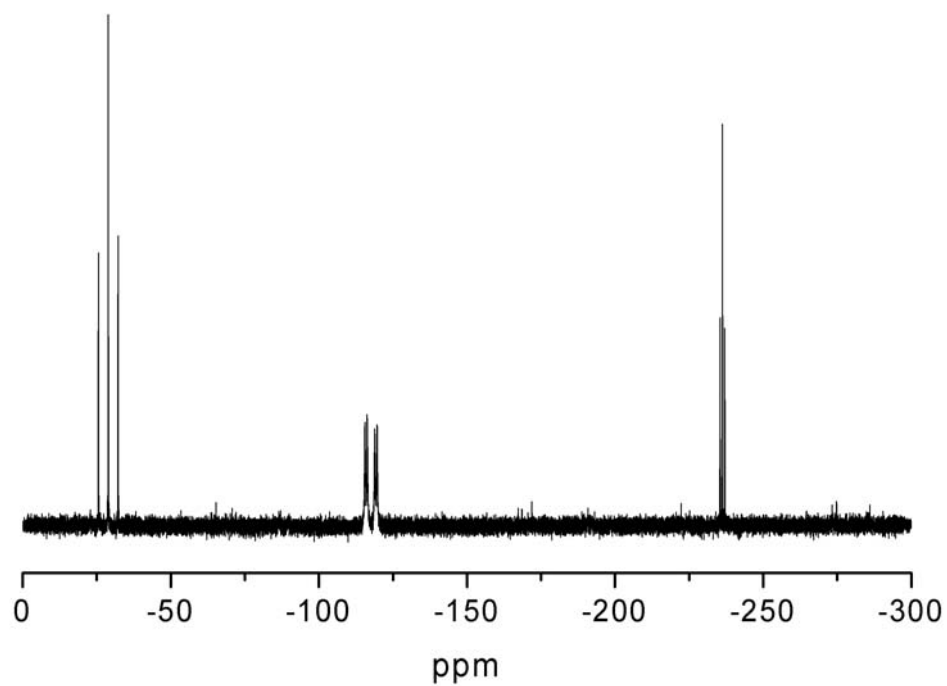


Abbildung 22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** bei +70 °C in Toluol-D8

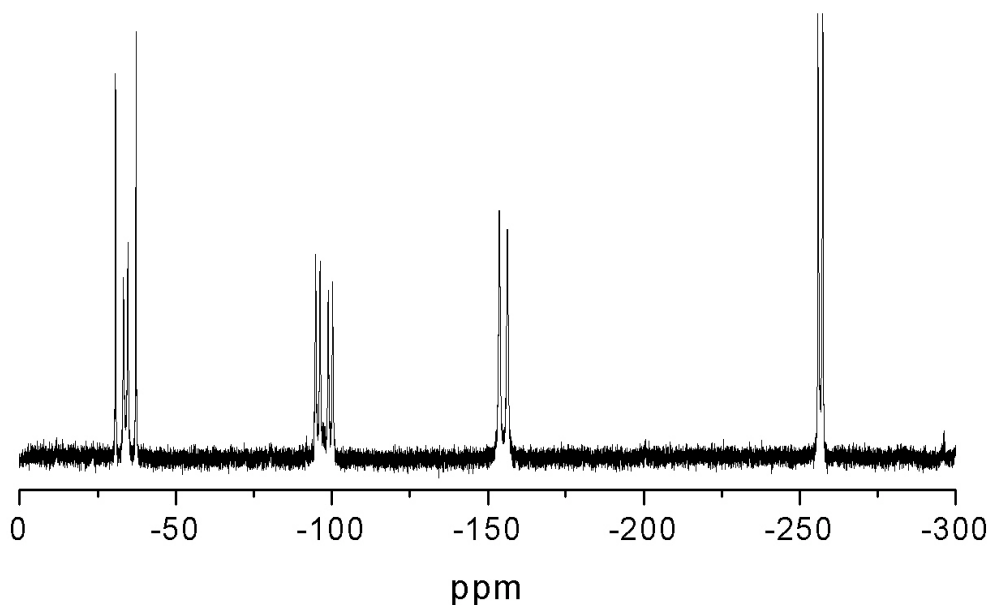


Abbildung 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol- D_8

3.3.3 Reaktion von BiCl_3 mit $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$

Um zu überprüfen, ob zu der oben beschriebenen Antimon-Phosphorverbindung auch analoge Bismutverbindung erhalten werden kann, wurde auch BiCl_3 mit Dilithium(silyl)phosphandiiden umgesetzt. Dabei konnte bei der Reaktion von BiCl_3 mit $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ die bicyclische Verbindung $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**12**) isoliert werden.

*Die Struktur von $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**12**)*

Die Verbindung **12** kristallisiert aus Heptan isotyp zu **11** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. In Abbildung 24 ist die Struktur von **12** zu sehen. In den Tabellen 24 und 25 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen von einem bicyclischen Gerüst mit einer zu **11** analogen sesselartigen Struktur. Auch die Anordnung der organischen Reste an den P-Atomen unterscheidet sich nicht.

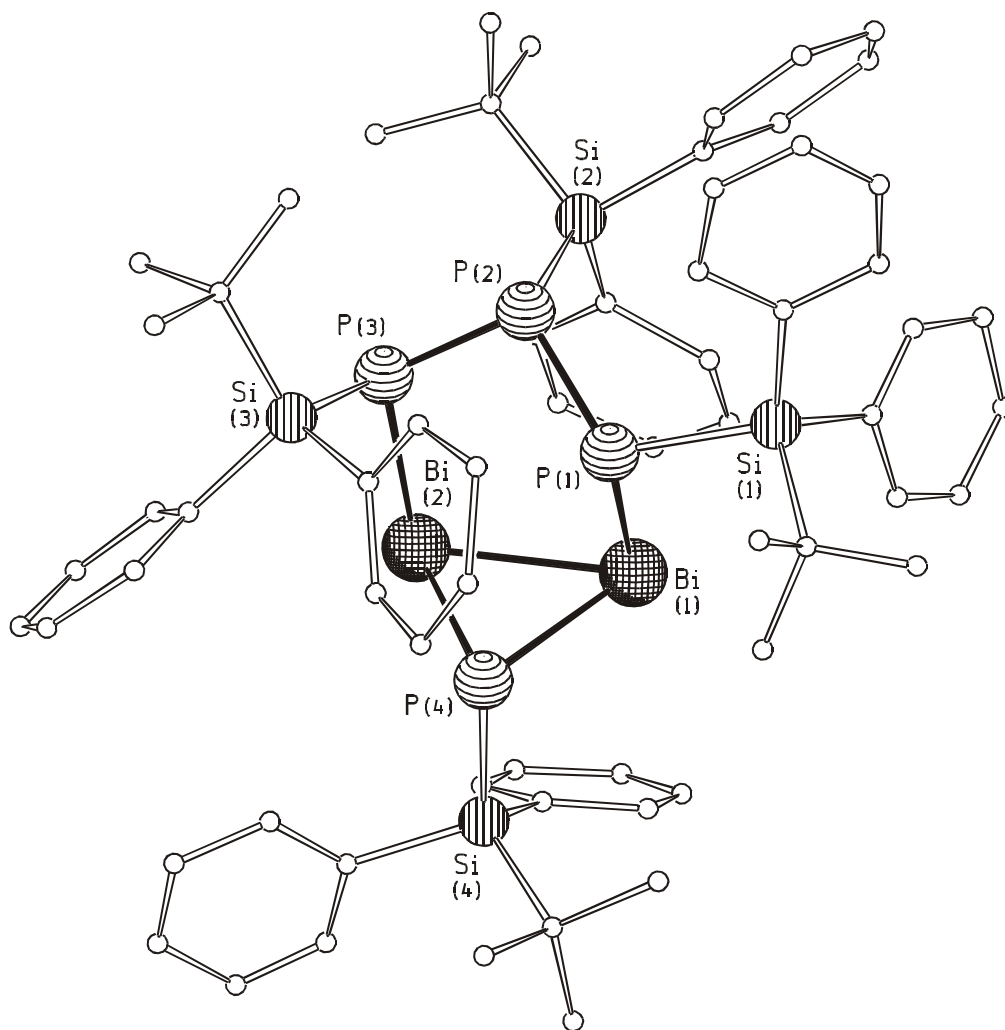


Abbildung 24: Molekülstruktur von **12** im Kristall

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **12**

Bi(1)–Bi(2)	294.2(2)	Bi(2)–P(3)	269.3(6)	P(2)–P(3)	221.2(7)	P(3)–Si(3)	227.2(8)
Bi(1)–P(1)	266.3(6)	Bi(2)–P(4)	269.5(6)	P(1)–Si(1)	229.8(7)	P(4)–Si(4)	227.7(9)
Bi(1)–P(4)	269.2(6)	P(1)–P(2)	221.9(8)	P(2)–Si(2)	232.0(8)		

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **12**

Bi(1)–Bi(2)–P(4)	56.86(2)	Bi(1)–P(4)–Bi(2)	66.19(4)	P(1)–P(2)–P(3)	101.2(3)
Bi(2)–Bi(1)–P(1)	90.26(2)	Bi(1)–P(1)–P(2)	111.2(3)	P(1)–Bi(1)–P(4)	82.65(8)
Bi(2)–Bi(1)–P(4)	56.95(2)	Bi(2)–P(3)–P(2)	113.1(2)	P(3)–Bi(2)–P(4)	103.36(8)

Die Bi-Atome weisen keine exocyclischen Liganden auf und besitzen eine Koordinationszahl von drei. Das Vorliegen von Bi–Bi- und P–P-Bindungen in **12** zeigt, dass es bei dieser Reaktion wie auch bei der oben beschriebenen Reaktion ausgehend von SbCl₃ zu Redoxprozessen der eingesetzten Spezies gekommen ist, was sich auch mit der Abscheidung von elementarem Bismut im Laufe der Reaktion bemerkbar macht. Ein detaillierter Vergleich der Strukturen der beiden Verbindungen **11** und **12** ergibt, dass sich die signifikanten Unterschiede (Längen der Metall-Metall-Bindungen und der dazu benachbarten Bindungen sowie der Ringinnenwinkel) auf die unterschiedliche Größe der Sb- und Bi-Atome zurückführen lassen. Die Bi–Bi-Bindung in **12** ist mit 294.2(2) pm etwas kürzer als die entsprechenden Bindungslängen die man z.B. in den Strukturen der bekannten Dibismutane wie Ph₄Bi₂^[66] (299.0(2) pm) und (Me₃Si)₄Bi₂^[67] (303.5(3) pm) gefunden hat. In dem Anion Bi₂^{2–[68a)]}, in dem ein Bi–Bi-Doppelbindung vorliegt, ist der Bi–Bi-Abstand mit 286.35(4) deutlich kürzer als in **12**. Im Gegensatz zu den P–Sb-Bindungslängen in **11** (mit Durchschnittswerten von 255.2 pm) sind die entsprechenden Werte der P–Bi-Abstände in **12**, die im Bereich 266.3(6)–269.5(6) pm variieren, erwartungsgemäß größer. Etwas kleinere Bi–P-Bindungslängen von 263.0(4)–265.1(3) pm werden für die äquatorialen Bi–P-Bindungen in der Struktur des Anions [Bi{(tBuP)₃}₂]^{–[68b)]} beobachtet, während die axialen Bi–P-Abstände 288.5(3)–291.1(3) pm lang sind. Die P–P-Bindungen in **12** betragen durchschnittlich 221.5 pm, dies entspricht typischen Einfachbindungsabständen. Bei den Bindungswinkeln findet man kaum bemerkenswerte Abweichungen zu den Werten der homologen Antimon-Phosphorverbindung **11**. Der dreigliedrige Bi₂P-Ring steht nahezu senkrecht auf dem Bi₂P₃-Ring. Der P(1)–E(1)–P(4)-Winkel und der P(3)–E(2)–P(4)-Winkel sind von 86.11(6)° bzw. 104.3(6)° (E = Sb) auf 82.65(8)° bzw. 103.36(8)° (E = Bi) verringert. Wie in **11** ist der Unterschied dieser Winkel eine Folge der unterschiedlichen Orientierung der Silylgruppen an P(1) und P(3). Der Torsionswinkel Si(3)–P(3)–Bi(2)–P(4) beträgt nur 49.1° während der Torsionswinkel Si(1)–P(1)–Bi(1)–P(4) 134.0° beträgt. Bei den exocyclischen Bindungswinkeln an den Phosphoratomen werden stark unterschiedliche Werte beobachtet. Diese erstrecken sich in einem Bereich von 96.78(3)° bis 117.9(3)°, wobei die kleinsten Si–P–Bi/P-Winkel an dem Atom P(4) auftreten.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von der Verbindung **12** sind bei Raumtemperatur drei Signale zu erkennen: bei δ = –77 ppm und δ = –265.5 ppm beobachtet man zwei Triplets für die Phosphoratome P(2) und P(4), darüber hinaus ist ein breites Signal bei δ = –115 ppm zu erkennen. Die ¹J_{PP} – bzw. ²J_{PP} – Kopplungskonstanten betragen 400 Hz bzw. 87 Hz. Bei einer Temperatur von 70 °C werden die beiden Triplets bei einer chemischen Verschiebung von δ = –73.7 ppm bzw. δ = –256.6 ppm beobachtet. Gleichzeitig wird ein Dublett von Dubletts bei δ = –113 ppm für die

chemisch äquivalenten Phosphoratome P(1) und P(3) detektiert (AM_2X -Spinsystem). Bei noch höherer Temperatur (90 °C) werden neben den Signalen der Verbindung **12** auch mehrere breite Signale der Zersetzungsprodukte im Bereich $\delta = -210$ ppm bis $\delta = -270$ ppm beobachtet.

3.3.4 Reaktion von $BiCl_3$ mit $(iPr_3Si)_2PLi$

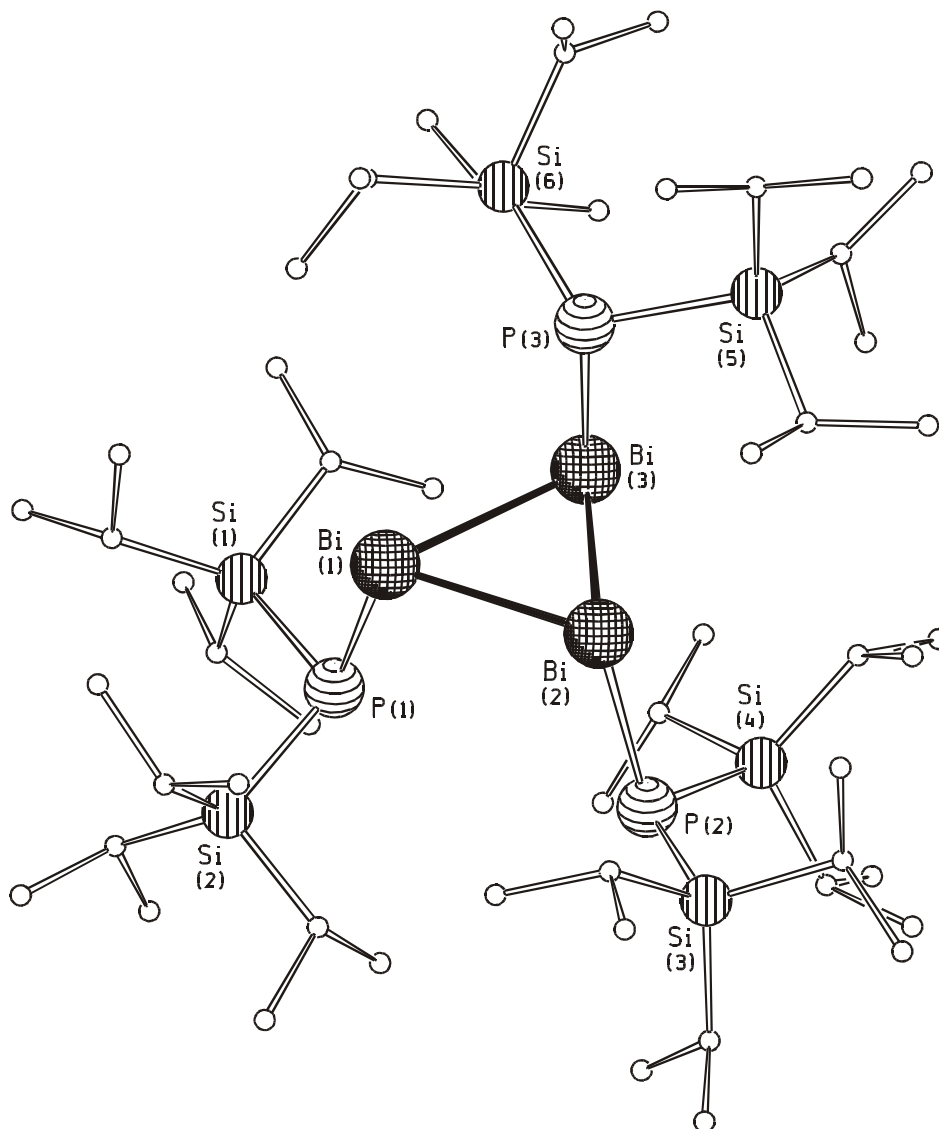
Die Verwendung von Lithium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid in einer Reaktion mit $BiCl_3$ hat sich als geeignet erwiesen, eine strukturell neuartige Bi-P-Verbindung zu erhalten. Bei der Reaktionsführung in Et_2O bei -70 °C bildet sich eine himbeerrote Lösung, aus der nach Entfernen des $LiCl$ -Niederschlags und Kühlen auf -35 °C schwarze Kristalle der cyclischen Verbindung $[Bi_3\{P(SiPr_3)_2\}_3]$ (**13**) ausfallen.

Die Struktur von $[Bi_3\{P(SiPr_3)_2\}_3]$ (**13**)

Für Verbindung **13** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur wird in Abbildung 25 wiedergegeben. Wichtige Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 26 und 27 entnommen werden.

Bei **13** handelt es sich um eine monocyclische Verbindung, in der drei Bi-Atome einen Dreiring als zentrales Strukturmotiv bilden. Die Bismutatome weisen eine trigonal-pyramidale Koordinationssphäre von zwei Bi-Atomen und einem $(iPr_3Si)_2P$ -Rest auf. Clustermoleküle mit ähnlichem Aufbau sind für die Elemente P, As und Sb bereits sehr lange bekannt,^[69] eine dreigliedrige Ringverbindung des Bismuts ist hingegen bisher nur in Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden viergliedrigen Ring $[(Me_3Si)_2CH]_4Bi_4$ beobachtet worden.^[70] Aus dieser Lösung kann in kristalliner Form nur der viergliedrige Ring isoliert werden.

Die $(iPr_3Si)_2P$ -Reste an den Bi-Atomen in **13** nehmen *cis*- und *trans*-Orientierung ein. Die Bi-Bi-Bindungen in **13** sind 298.6(1)–305.4(1) pm lang und sind somit im erwarteten Bereich für Bi-Bi-Einfachbindungen. Die längste Bi-Bi-Bindung wird zwischen den Bismutatomen mit *cis*-ständigen Substituenten beobachtet. Bekannte Dibismutane wie Ph_4Bi_2 ^[66] (299.0(2) pm), $(Me_3Si)_4Bi_2$ ^[67] (303.5(3) pm) und $[(Me_3Si)_2CH]_4Bi_4$ ^[70] (297.0(5)–304.4(2) pm) stecken hier den Rahmen ab. Im anionischen Bismutvierring Bi_4^{2-} sind die Bi-Bi-Bindungen etwas kürzer (293.6(2), 294.1(2) pm).^[71] Noch kürzer ist die Bi-Bi-Doppelbindung im Dibismuten $[2, 4, 6-[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2Bi]_2$ (282.06(8) pm).^[72]

Abbildung 25: Molekülstruktur von **13** im KristallTabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **13**

Bi(1)–Bi(2)	305.4(1)	Bi(1)–P(1)	264.9(2)	P(1)–Si(1)	228.3(3)	P(2)–Si(4)	228.6(4)
Bi(1)–Bi(3)	303.9(1)	Bi(2)–P(2)	264.0(2)	P(1)–Si(2)	230.0(3)	P(3)–Si(5)	229.0(3)
Bi(2)–Bi(3)	298.6(1)	Bi(3)–P(3)	266.1(2)	P(2)–Si(3)	228.3(3)	P(3)–Si(6)	228.5(3)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **13**

Bi(1)–Bi(2)–Bi(3)	60.40(2)	P(1)–Bi(1)–Bi(3)	100.34(5)	P(2)–Bi(2)–Bi(1)	106.98(4)
Bi(2)–Bi(1)–Bi(3)	58.70(2)	P(1)–Bi(1)–Bi(2)	107.86(4)	P(3)–Bi(3)–Bi(2)	89.74(5)
Bi(2)–Bi(3)–Bi(1)	60.90(3)	P(2)–Bi(2)–Bi(3)	105.68(5)	P(3)–Bi(3)–Bi(1)	91.62(5)

In den Strukturen des Dibismutanens $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ wird über intermolekulare Bi–Bi-Wechselwirkungen berichtet ($d_{\text{Bi}\cdots\text{Bi}} = 380 \text{ pm}$). In den bismutreichen Ring-Verbindungen **13** oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiBi}]_4^{[73]}$ sind solche ausgeschlossen. Der kürzeste intermolekulare Bi \cdots Bi-Abstand in **13** beträgt 890.2 pm. Im Vergleich mit **12** sind die Bi–P-Bindungslängen in **13** etwas kürzer (264.0(2)–266.1(2) pm). Die Bi–Bi–Bi-Bindungswinkel nähern sich mit Werten von 58.70(2)° bis 60.90(3)° dem Idealwinkel eines Dreieckes von 60° an. Im Gegensatz dazu erstrecken sich die P–Bi–Bi-Winkel in einem Bereich von 89.74(5)° bis 107.86(4)°, wobei die kleinsten P–Bi–Bi-Winkel erwartungsgemäß an dem Bi(3)-Atom mit einem Substituent in *trans*-Orientierung auftreten. Der größere Bi(1)–Bi(2)-Abstand und die vergleichsweise großen P–Bi–Bi-Winkel an Bi(1) und Bi(2) sind vermutlich auf abstoßende Wechselwirkungen der an diesen Atomen *cis*-ständigen $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{P}$ -Substituenten zurückzuführen.

4 Experimentelles

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen wurden alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließend durch Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträger wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt. Die Einwaage von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen und deren Lagerung sowie die Probenvorbereitung für die IR-Spektroskopie und die Elementaranalyse erfolgten in einer Glovebox (Typ Unilab) der Firma M.BRAUN unter Argonatmosphäre.

4.1.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit, destilliert und unter Inertgas (N_2) aufbewahrt. Diethylether und Toluol wurden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert. Die Kohlenwasserstoffe n-Hexan und n-Heptan wurden vor der Destillation mehrere Stunden über Lithiumaluminiumhydrid erhitzt. Die für die Kernresonanz-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Benzol-D₆, THF-D₈ und Toluol-D₈ wurden durch Rühren mit Natrium-Kalium-Legierung getrocknet.

4.1.3 Analytische Methoden und Spektroskopie

Elementaranalysen (C, H, N) wurden durch Verbrennungsanalysen mit dem Gerät FlashEA der Firma THERMOQUEST und mit dem Gerät „elementar Vario EL“ bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Flächendetektor (IPDS bzw. IPDS2) der Firma STOE durchgeführt. Weitere Einzelheiten hierzu finden sich in Kapitel 5.

Für die Aufnahmen der **Massenspektren** (Elektronenstoßionisation) stand das Gerät VARIAN MAT 3830 (70 eV, Quellentemperatur variabel) zur Verfügung. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Einschmelzen der Probensubstanz unter Argon in eine Kapillare.

Infrarotspektren wurden mit dem Gerät Spectrum-GX der Firma PERKIN ELMER aufgenommen. Feststoffe wurden als Verreibung in KBr vermessen, flüssige Verbindungen wurden zwischen KBr-Platten untersucht. Bei den Angaben wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br), Schulter (sh).

Die Aufnahmen der **Kernresonanzspektren** erfolgte mit den Geräten DPX Avance 300 und AC 250 der Firma BRUKER. Die Messtemperatur betrug stets 295 K. Die chemischen Verschiebungen (Angaben in ppm) sind für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si auf SiMe_4 (TMS) und im Falle der ^{31}P -Messungen auf 85%-ige H_3PO_4 bezogen. Ein negatives Vorzeichen steht für eine Hochfeldverschiebung.

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sep = Septett, m = Multiplett, br = verbreitert.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Chemikalien standen zur Verfügung: Na, K, P, As, Sb, PH_3 , SnCl_2 , GeCl_4 , PbCl_2 , SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 , $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$, Me_3SiCl , $i\text{Pr}_3\text{SiCl}$, $\text{ThexMe}_2\text{SiCl}$, $t\text{BuPh}_2\text{SiCl}$ und $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{PH}$.

Die Verbindungen $[\text{GeCl}_2(\text{diox})_2]^{[74]}$, $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$),^[75] $i\text{Pr}_3\text{SiPH}_2$,^[76] $i\text{Pr}_3\text{SiAsH}_2$,^[77] $\text{ThexMe}_2\text{SiPH}_2$,^[78] $[(\text{dme})\text{LiE}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$),^[75, 79] $[(\text{dme})\text{LiPH}_2]^{[80]}$ und $\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2^{[81]}$ wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. AsH_3 wurde *in situ* aus $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ und drei Äquivalenten MeOH in DME bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert und anschließend sofort zu $[(\text{dme})\text{LiAsH}_2]$ umgesetzt.^[82]

4.2.1 Darstellung der Silylverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons

4.2.1.1 Darstellung von $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$

Zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 19.5 g $[(\text{dme})\text{LiPH}_2]$ (0.15 mol) in 150 ml THF wird unter Rühren eine Mischung aus 41.2 g $t\text{BuPh}_2\text{SiCl}$ (0.15 mol) und 50 ml THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel bei Normaldruck destilliert, der erhaltene Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt fraktioniert destilliert. Ausbeute: 20 g (50 %), Sdp: $100\text{--}103\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} mbar).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.73$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 187\text{ Hz}$, PH_2 , 2H), 1.20 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9H), 7.26 (m, Ph, 5H), 7.78 (m, Ph, 5H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.8$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.5\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 129.9 (s, Ph), 135.7 (d, $J_{\text{PC}} = 8.9\text{ Hz}$, Ph), 136.3 (d, $J_{\text{PC}} = 8.9\text{ Hz}$, Ph);

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -252.2$ (t, $^1J_{\text{PH}} = 187\text{ Hz}$).

4.2.1.2 Darstellung von $i\text{Pr}_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$

20 g $[(\text{dme})\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2]$ (73 mmol) werden in 200 ml DME gelöst und die Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Über einen Tropftrichter wird im Laufe von zwei Stunden eine Lösung von 14 g $i\text{Pr}_3\text{SiCl}$

(73 mmol) in 20 ml DME zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 Stunden gerührt. Daraufhin wird die Lösung filtriert und bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile kondensiert. Der erhaltene Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält das Produkt als hochviskose Flüssigkeit bei 90–95 °C und 10^{-3} mbar. Ausbeute: 20 g (82 %).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.35$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 4.8$ Hz, SiMe_3 , 18H), 1.19 (m, SiPr_3 , 21H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.1$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, SiMe_3), 16.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.5$ (d, $^1J_{\text{PSi}} = 21$ Hz, SiMe_3), 20.9 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 33$ Hz, SiPr_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -268$ (s).

4.2.1.3 Darstellung von $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$

20 g $[(\text{dme})\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2]$ (63 mmol) werden in 200 ml DME gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird im Laufe von zwei Stunden eine Lösung von 12.1 g $i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ (63 mmol) in 20 ml DME zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 Stunden gerührt. Daraufhin wird die Lösung filtriert und bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile kondensiert. Der erhaltene Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält das Produkt als hochviskose Flüssigkeit bei 90–100 °C und 10^{-3} mbar. Ausbeute: 15.5 g (65 %).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.52$ (s, SiMe_3 , 18H), 1.29 (m, SiPr_3 , 21H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.7$ (s, SiMe_3), 15.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.4$ (s, SiMe_3), 25.0 (s, SiPr_3).

MS (EI 70 eV) m/z (%): 378 (30) $[\text{M}^+]$, 363 (0.5) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 335 (1) $[\text{M}^+ - i\text{Pr}]$, 293 (0.7) $[\text{M}^+ - i\text{Pr}, -\text{CH}_2\text{CHCH}_3]$, 251 (0.7) $[\text{M}^+ - 2 i\text{Pr}, -\text{CH}_2\text{CHCH}_3]$, 206 (22) $[\text{M}^+ - \text{Me}, -\text{SiPr}_3]$, 157 (18) $[\text{SiPr}_3]$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]$.

4.2.1.4 Darstellung von $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$

20 g $[(\text{dme})\text{LiSb}(\text{SiMe}_3)_2]$ (55 mmol) werden in 200 ml DME gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird im Laufe von zwei Stunden eine Lösung von 10.5 g $i\text{Pr}_3\text{SiCl}$

(55 mmol) in 20 ml DME zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 Stunden gerührt. Daraufhin wird die Lösung filtriert und bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile kondensiert. Der erhaltene Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält das Produkt als hochviskose Flüssigkeit bei 110–120 °C und 10^{-3} mbar. Ausbeute: 13.5 g (58 %).

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.58 (s, SiMe_3 , 18H), 1.27 (m, SiPr_3 , 21H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 6.0 (s, SiMe_3), 15.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = -10.2 (s, SiMe_3), 27.1 (s, SiPr_3).

MS (EI 70 eV) m/z (%): 424 (4) [M^+], 409 (0.4) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 252 (5) [$\text{M}^+ - \text{Me}, -\text{SiPr}_3$], 157 (30) [SiPr_3], 73 (100) [SiMe_3].

4.3 Darstellung der 14/15-Clusterverbindungen

4.3.1 Darstellung von [Sn₇(PSi*i*Pr₃)₇] (1)

1.25 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.19 g (1 mmol) *i*Pr₃SiPH₂ in 10 ml Et₂O gegeben. Nach zehn Minuten Rühren wird diese Lösung zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 0.19 g (1 mmol) SnCl₂ in 15 ml Et₂O getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für weitere 16 Stunden gerührt. Zur Entfernung des entstandenen LiCl wird die erhaltene rote Reaktionslösung filtriert und daraufhin auf 0 °C gekühlt. Rote Kristalle von **1** fallen im Laufe von fünf Tagen aus.

Ausbeute: 0.1 g (32 %). Elementaranalyse (%) ber. für C₆₃H₁₄₇P₇Si₇Sn₇ (2149.11): C 35.21, H 6.89; gefunden: C 34.63, H 6.60.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.0–1.5 (m, *i*Pr);

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –243.9 (s), –294.9 (s), –373.0 (s).

IR (KBr) [cm^{–1}]: 2939 (vs), 2863 (vs), 1460 (s), 1380 (m), 1363 (m), 1289 (w), 1261 (s), 1068 (s), 1015 (vs), 992 (s), 917 (m), 879 (vs), 805 (s), 659 (s), 636 (s), 566 (s), 509 (vs), 474 (m).

4.3.2 Darstellung von [Sn₈(PSi*i*Pr₃)₆Cl₂] (2)

1.19 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.18 g (0.95 mmol) *i*Pr₃SiPH₂ in 5 ml Et₂O gegeben. Nach zehn Minuten Rühren wird diese Lösung zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 0.22 g (1.16 mmol) SnCl₂ in 20 ml Et₂O getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für weitere 16 Stunden gerührt. Zur Entfernung des entstandenen LiCl wird die erhaltene rote Reaktionslösung filtriert und daraufhin auf 0 °C gekühlt. Im Laufe von einer Woche bilden sich orange Kristalle von **2**.

Ausbeute: 0.1 g (30 % bezogen auf SnCl₂). Elementaranalyse (%) ber. für C₅₄H₁₂₆Cl₂P₆Si₆Sn₈ (2150.4): C 30.16, H 5.92; gefunden: C 30.93, H 6.43.

¹H NMR (Toluol-D₈): δ = 1.2–1.4 (m, *i*Pr);

³¹P{¹H}-NMR: (Toluol-D₈): δ = –372.3 (s).

IR (KBr) [cm^{–1}]: 2940 (vs), 2864 (vs), 1460 (s), 1414 (w), 1382 (m), 1363 (m), 1262 (vs), 1097 (vs), 1017 (vs), 917 (m), 879 (s), 802 (vs), 661 (s), 635 (s), 558 (s), 507 (vs), 473 (m).

4.3.3 Darstellung von $[\text{Sn}_7(\text{AsSiPr}_3)_7]$ (**3**)

1.63 ml 1.6 M Butyllithiumlösung wird bei 0 °C zu einer Lösung von 0.31 g (1.3 mmol) $i\text{Pr}_3\text{SiAsH}_2$ in 10 ml Et_2O gegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird diese Lösung zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 0.25 g (1.3 mmol) SnCl_2 in 10 ml Et_2O gegeben. Nach 18 Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch filtriert und auf 0 °C gekühlt. Rote Kristalle von **3** bilden sich nach einer Woche.

Ausbeute: 0.13 g (28.5 %). Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{147}\text{As}_7\text{Si}_7\text{Sn}_7$ (2457.74): C 30.80, H 6.03; gefunden: C 30.11, H 5.99.

^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 1.0\text{--}1.5$ (m, $i\text{Pr}$).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2937 (vs), 2863 (vs), 1460 (s), 1382 (m), 1363 (m), 1288 (w), 1262 (vs), 1224 (w), 1098 (vs), 1069 (vs), 1016 (vs), 988 (s), 917 (m), 879 (s), 803 (vs), 661 (s), 636 (s), 557 (s), 501 (vs), 464 (m).

4.3.4 Darstellung von $[\text{Sn}_4(\text{AsSiPr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**4**)

1.23 ml 1.6 M Butyllithiumlösung wird zu einer Lösung von 0.23 g (0.98 mmol) $i\text{Pr}_3\text{SiAsH}_2$ in 10 ml Et_2O bei 0 °C getropft. Die erhaltene gelbe Lösung wird anschließend bei 0 °C zu einer Suspension von 0.12 g (0.65 mmol) SnCl_2 in 15 ml Et_2O gegeben. Im Laufe von einigen Stunden färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Nach 16 Stunden Rühren wird die rote Lösung filtriert und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von einigen Tagen bilden sich violette Kristalle von **4**.

Ausbeute: 0.09 g (27 %). Elementaranalyse nach Trocknung im Vakuum (%) ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{As}_6\text{Li}_4\text{Si}_6\text{Sn}_4$ (1896.16): C 34.21, H 6.70; gefunden: C 34.17, H 6.85.

^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.8\text{--}1.4$ (m, $i\text{Pr}$).

4.3.5 Darstellung von $[\text{Ge}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (**5**)

0.99 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.15 g (0.79 mmol) $i\text{Pr}_3\text{SiPH}_2$ in 5 ml Et_2O gegeben. Die so erhaltene Lösung wird bei 0 °C zu einer Suspension von 0.25 g (0.79 mmol) $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ in 20 ml Et_2O getropft und anschließend 12

Stunden gerührt. Nach dem Filtrieren wird die orange Lösung auf 0 °C gekühlt. **5** bildet sich im Laufe einiger Tage in Form von orangen Kristallen.

Ausbeute: 0.05 g (24 %). Elementaranalyse (%) ber. für C₅₄H₁₂₆P₆Si₆Ge₆ (1565.49): C 41.43, H 8.11; gefunden: C 40.56, H 7.81.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.42 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, CH(CH₃)₂, 108H), 1.82 (sep, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, CH(CH₃)₂, 18H);

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -323.3 (s).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2941 (vs), 2864 (vs), 1460 (s), 1382 (m), 1364 (m), 1289 (w), 1248 (vw), 1069 (s), 1016 (s), 992 (s), 918 (w), 881 (vs), 832 (vw), 663 (s), 640 (s), 562 (s), 510 (vs), 476 (m), 428(vw).

4.3.6 Darstellung von [Pb₆(AsSiPr₃)₆] (**6**)

Zu einer Suspension von 0.12 g (0.42 mmol) PbCl₂ in 15 ml THF wird bei 0 °C eine Lösung von 0.16 g (0.42 mmol) *i*Pr₃SiAs(SiMe₃)₂ in 10 ml THF gegeben. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei bildet sich eine dunkelrote Lösung sowie ein grauer Niederschlag von Blei. Nach weiteren 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die erhaltene Lösung filtriert und anschließend auf 0 °C gekühlt. Im Laufe von zwei Tagen fallen aus dieser Lösung schwarze Kristalle von **6** sowie geringe Mengen von Blei aus.

Ausbeute: ca. 0.1 g (25 %). Elementaranalyse (%): ber. für C₅₄H₁₂₆As₆Si₆Pb₆ (2636.84): C 24.60, H 4.82; gef.: C 22.03, H 4.27.

¹H-NMR (THF-D₈): δ = 1.144 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, CH(CH₃)₂, 108H), 1.422 (sep, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, CH(CH₃)₂, 18H).

MS (EI, 70 eV, 190 °C) *m/z* (%): 928 (2) [(AsSiPr₃)₄⁺], 771 (2) [As₄(SiPr₃)₃⁺], 696 (30) [(AsSiPr₃)₃⁺], 421 (100) [As₂Si₂(*i*Pr₅)⁺], 379 (100) [As₂Si₂H(*i*Pr)₄⁺], 337 (100) [As₂Si₂H₂(*i*Pr)₃⁺], 300 (53) [As₄⁺], 157 (100) [*i*Pr₃Si⁺].

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2935 (vs), 2859 (vs), 1459 (s), 1379 (m), 1361 (m), 1288 (w), 1223 (m), 1156 (w), 1069 (m), 1014 (s), 987 (s), 916 (m), 878 (vs), 800 (vw), 657 (s), 633 (vs), 556 (s), 501 (vs), 462 (m).

4.3.7 Darstellung von [Sn₆(PSiPh₂*t*Bu)₆] (7)

Zu einer auf –60 °C gekühlten Lösung von 0.12 g (0.44 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ in 30 ml Hexan wird 0.19 g (0.44 mmol) Sn{N(SiMe₃)₂}₂ gegeben. Die Reaktionslösung wird bis auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 Stunden gerührt. Die entstandene rote Lösung wird im Vakuum bis zur Hälfte eingeeengt und abfiltriert. Nach einem Tag bilden sich violette Kristalle der Verbindung **7**. Ausbeute: 0.1 g (59 %). Elementaranalyse (%) ber. für C₉₆H₁₁₄P₆Si₆Sn₆ (2332.8): C 49.38, H 4.89; gefunden: C 49.28, H 4.96.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (THF-D8): δ = 1209 (m);

³¹P{¹H}-NMR (THF-D8): δ = –466 (s).

IR (KBr) [cm^{–1}]: 3064 (m), 3047 (w), 3007 (vw), 2992 (w), 2963 (m), 2951 (sh), 2918 (vs), 2885 (w), 2851 (m), 1956 (w), 1874 (w), 1808 (w), 1649 (w), 1584 (w), 1564 (m), 1483 (s), 1464 (s), 1454 (m), 1435 (w), 1425 (vs), 1387 (s), 1363 (m), 1354 (m), 1322 (w), 1299(w), 1259 (m), 1189 (m), 1156 (m), 1096 (vs), 1063 (m), 1028 (m), 1008 (s), 999 (s), 966 (vw), 934 (w), 848 (w), 815 (s), 735 (s), 698 (vs), 687 (vs), 622 (s), 598 (s), 512 (vs), 485 (vs), 432 (w), 410 (w).

4.3.8 Darstellung von [Pb₆(PSi*i*Pr₃)₆] (8)

Zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von 0.18 g (0.95 mmol) *i*Pr₃SiPH₂ in 30 ml Et₂O wird 0.51 g (0.95 mmol) Pb{N(SiMe₃)₂}₂ gegeben. Die Reaktionslösung wird bis auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 Stunden gerührt. Die entstandene rote Lösung wird im Vakuum bis zur Hälfte eingeeengt und abfiltriert. Nach einigen Tagen bilden sich schwarze Kristalle der Verbindung **8** sowie geringe Mengen von elementarem Blei.

Ausbeute: 0.12 g (31.6 %). Elementaranalyse (%) ber. für C₅₄H₁₂₆P₆Si₆Pb₆ (2373.03): C 27.31, H 5.31; gefunden: C 27.41, H 5.56.

¹H-NMR (Toluol-D8): δ = 1.28 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH(CH₃)₂, 108H), 1.52 (sep, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH(CH₃)₂, 18H);

³¹P{¹H}-NMR (Toluol-D8): δ = –367.1 (t, ¹J_{Ppb} = 1457 Hz).

IR (KBr) [cm^{–1}]: 2936 (vs), 2882 (vs), 2860 (vs), 2715 (w), 1459 (s), 1378 (m), 1362 (m), 1288 (w), 1260 (m), 1244 (w), 1224 (m), 1069 (s), 1013 (s), 988 (s), 916 (m), 878 (vs), 804 (m), 656 (s), 633 (vs), 560 (vs), 509 (vs), 472 (m), 425 (w).

4.4 Darstellung der binären 15/15'-Verbindungen

4.4.1 Darstellung von [Sb₄(PSiMe₂Thex)₄] (9)

1.2 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.17 g (0.96 mmol) ThexMe₂SiPH₂ in 5 ml Et₂O gegeben. Die so erhaltene Lösung wird zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von 0.15 g (0.64 mmol) SbCl₃ in 15 ml Toluol getropft. Die Reaktionslösung wird bis auf –35 °C erwärmt und anschließend filtriert. Die erhaltene rote Lösung wird daraufhin bei –35 °C aufbewahrt. **9** kristallisiert im Laufe einiger Tage in Form von orangen Kristallen.

Ausbeute: 0.05 g (26 % bezogen auf Sb). Elementaranalyse ber. für C₃₂H₇₆P₄Si₄Sb₄ (1184.2): C 32.46, H 6.47; gef.: C 32.89, H 6.46.

¹H-NMR (C₆D₆, 50 °C): δ = 0.39 (s, SiCH₃, 24H), 1.08 (m, Überlagerung von SiCCH₃ und SiCCCH₃, 48H), 2.14 (sep, ³J_{HH} = 6.9 Hz, SiCH(CH₃)₂, 4H);

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –104.5 (s).

MS (EI, 70 eV, 200 °C) m/z (%): 1184 (13) [M⁺], 1041 (100) [M⁺–SiMe₂Thex], 949 (9.4) [Sb₃P₄Me₂(SiMe₂Thex)₃]⁺.

IR (KBr) [cm^{–1}]: 2957 (s), 2867 (m), 1459 (m), 1389 (w), 1376 (m), 1363 (w), 1261 (m), 1241 (s), 1088 (m), 1033 (m), 915 (w), 870 (m), 835 (s), 798 (vs), 773 (w), 760 (w), 685 (w), 666 (m), 601 (m), 501 (w), 441 (s).

4.4.2 Darstellung von [Sb₄(AsSi^{*i*}Pr₃)₄] (10)

1.13 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.21 g (0.9 mmol) *i*Pr₃SiAsH₂ in 10 ml Et₂O gegeben. Die so erhaltene Lösung wird zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von 0.14 g (0.60 mmol) SbCl₃ in 15 ml Ether getropft. Die Reaktionslösung wird bis auf –35 °C erwärmt und anschließend filtriert. Die erhaltene rote Lösung wird daraufhin bei –35 °C aufbewahrt. **10** kristallisiert im Laufe einiger Tage in Form von roten Kristallen.

Ausbeute: 0.06 g (29 % bezogen auf Sb). Elementaranalyse ber. für C₃₆H₈₄As₄Si₄Sb₄ (1416.1): C 30.53, H 5.98; gef.: C 31.24, H 6.09.

MS (EI, 70 eV, 200 °C) m/z (%): 1416 (11) $[M^+]$, 1259 (36) $[M^+-SiPr_3]$, 1184 (19) $[Sb_4(AsSiPr_3)_3]^+$, 1027 (23) $[Sb_4As_3(SiPr_3)_2]^+$, 708 (19) $[M/2]^+$.

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 2937 (vs), 2861 (vs), 1457 (vs), 1382 (m), 1362 (m), 1288 (w), 1261 (m), 1226 (m), 1068 (m), 1018 (s), 989 (m), 966 (w), 915 (m), 875 (s), 803 (m), 660 (s), 630 (vs), 588 (m), 555 (s), 499 (vs), 466 (m), 419 (w).

4.4.3 Darstellung von $[Sb_2(PSiPh_2tBu)_4]$ (**11**)

1.15 ml 1.6 M Buthyllithiumlösung werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.25 g (0.92 mmol) $tBuPh_2SiPH_2$ in 5 ml Et_2O gegeben. Die so erhaltene Lösung wird zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von 0.22 g (0.61 mmol) $SbBr_3$ in 15 ml Toluol getropft, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt. Daraufhin werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in 5 ml Heptan aufgenommen. Die Lösung wird von dem entstandenen LiBr befreit und auf 0 °C gekühlt. Im Laufe von drei Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Verbindung **11**.

Ausbeute: 0.20 g (66 % bezogen auf P) Elementaranalyse ber. für $C_{64}H_{76}P_4Si_4Sb_2$ (1325.0): C 58.01, H 5.78; gef.: C 57.14, H 6.28.

1H -NMR (Toluol- D_8): δ = 1.16 (s, Si- tBu , 9H), 1.21 (s, Si- tBu , 9H), 1.33 (s, Si- tBu , 18H), 6.78 (m), 7.19 (m), 7.28 (m), 7.43 (m), 7.68 (m), 7.93 (m): Si-Ph (40H);

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol- D_8 , 70 °C): δ = -235.6 (t, $^2J_{PP}$ = 96 Hz), -117.3 (dd, $^1J_{PP}$ = 400 Hz, $^2J_{PP}$ = 96 Hz), -28.8 (t, $^1J_{PP}$ = 400 Hz);

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol- D_8 , -50 °C): δ = -256.55 (m), -155 (d), -97.5 (m), -34 (m).

MS (EI, 70 eV, 210 °C) m/z (%): 810 (100) $[(PSiPh_2tBu)_3]^+$, 753 (29) $[P_3(SiPh_2tBu)_2SiPh_2]^+$, 239 (33) $[SiPh_2tBu]^+$.

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 2940 (vs), 2862 (vs), 2097 (w), 1703 (br), 1461 (s), 1379 (m), 1362 (m), 1293 (w), 1227 (m), 1157 (vw), 1068 (m), 1049 (m), 1014 (m), 992 (s), 881 (vs), 700 (vs), 633 (vs), 570 (s), 502 (s), 465 (s), 380(m).

4.4.4 Darstellung von $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**12**)

1.1 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.24 g (0.88 mmol) $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$ in 5 ml Et_2O gegeben. Die so erhaltene Lösung wird zu einer auf –70 °C gekühlten Suspension von 0.19 g (0.59 mmol) BiCl_3 in 20 ml Heptan getropft, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt. Die Lösung wird von dem entstandenen LiCl sowie ausgefallenen elementaren Bismut befreit und auf 5 ml im Vakuum eingeeengt. Anschließend wird die Lösung bei –35 °C gelagert. Im Laufe einiger Wochen bilden sich wenige rote Kristalle von **12**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- D_8 , 70 °C): $\delta = -256.6$ (t, $^2J_{\text{PP}} = 87$ Hz), -113 (dd, $^1J_{\text{PP}} = 400$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 87$ Hz), -73.7 (t, $^1J_{\text{PP}} = 400$ Hz).

4.4.5 Darstellung von $[\text{Bi}_3\{\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2\}_3]$ (**13**)

0.42 ml 1.6 M Butyllithiumlösung werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.23 g (0.66 mmol) $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{PH}$ in 10 ml Et_2O gegeben. Die so erhaltene Lösung wird zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von 0.07 g (0.22 mmol) BiCl_3 in 10 ml Et_2O getropft. Die Reaktionslösung wird bis auf Raumtemperatur erwärmt, 16 Stunden gerührt und anschließend filtriert. Die erhaltene rote-braune Lösung wird daraufhin auf 1 ml eingeeengt und bei –35 °C aufbewahrt. **13** kristallisiert im Laufe einiger Monate in Form von schwarzen Kristallen.

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Beugungsmessungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem Flächendetektor vom Typ STOE IPDS bzw. STOE IPDS2 durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode der Firma SCHNEIDER mit Mo-Anode (Wellenlänge der Mo- K_{α} -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die sich anschließende Kristallstrukturanalyse lässt sich in folgende Punkte gliedern:

1. Ermittlung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500–1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
4. Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe des Programmsystems SHELXS-97^[85] und SHELXL-97^[86] an einem Windows-PC.
 - Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen;
 - Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 für die gesamte Matrix.

Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} ; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

In den folgenden Tabellen sind die Koeffizienten U_{iso} bzw. U_{eq} in 10^4 pm^2 angegeben. Soweit nicht anders beschrieben wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet.

5.2 Kristallstrukturdaten der röntgenographisch charakterisierten Verbindungen

5.2.1 [Sn₇(PSiPr₃)₇] (1)

Verbindung **1** kristallisiert aus Ether in Form von kleinen roten Kristallen.

Formel	C ₆₃ H ₁₄₇ P ₇ Si ₇ Sn ₇
Molekulargewicht [g/mol]	2149.11
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 2058.3(3)$ pm $b = 2058.3(3)$ pm $c = 4000.0(8)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$
V [10 ⁶ pm ³]	14676(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.459
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.988
Messbereich 2θ [°]	3-50
Zahl der Reflexe	13564
Unabhängige Reflexe	5676 ($R_{\text{int}} = 0.0423$)
Verfeinerte Parameter	253
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0593
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1975
Restelektronendichte (max/min)	2.164/−1.071
CCDC-Nummer	219412

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	0.7011(1)	0.4573(1)	0.1496(1)	0.0542(3)
Sn(2)	0.8181(1)	0.4427(1)	0.0528(1)	0.0576(3)
Sn(3)	0.6667	0.3333	-0.0100(1)	0.0717(4)
P(1)	0.6667	0.3333	0.1836(1)	0.0550(11)
P(2)	0.7945(1)	0.4261(2)	0.1175(1)	0.0503(6)
P(3)	0.7466(2)	0.3023(2)	0.0325(1)	0.0609(7)
Si(1)	0.6667	0.3333	0.2398(1)	0.0595(13)
Si(2)	0.9104(2)	0.5058(2)	0.1389(1)	0.0606(7)
Si(3)	0.8231(2)	0.2705(2)	0.0052(1)	0.0878(11)
C(1)	0.7577(8)	0.3364(9)	0.2529(3)	0.092(4)
C(2)	0.7829(10)	0.3620(11)	0.2888(4)	0.120(6)
C(3)	0.7568(10)	0.2654(10)	0.2449(4)	0.108(5)
C(4)	0.9402(8)	0.6099(7)	0.1322(3)	0.084(4)
C(5)	0.9559(11)	0.6367(10)	0.0962(4)	0.122(6)
C(6)	0.8867(9)	0.6332(9)	0.1465(4)	0.105(5)
C(7)	0.9108(8)	0.4914(7)	0.1852(3)	0.079(3)
C(8)	0.9295(8)	0.4299(8)	0.1962(4)	0.095(4)
C(9)	0.9578(12)	0.5586(10)	0.2073(4)	0.126(6)
C(10)	0.9810(7)	0.4926(8)	0.1148(4)	0.087(4)
C(11)	0.9640(10)	0.4111(10)	0.1112(4)	0.115(5)
C(12)	1.0632(9)	0.5459(12)	0.1272(5)	0.126(6)
C(13)	0.9106(15)	0.3587(15)	-0.0064(7)	0.177(9)
C(14)	0.9797(17)	0.349(2)	-0.0061(8)	0.225(14)
C(15)	0.9142(15)	0.4148(14)	-0.0263(5)	0.176(9)
C(16)	0.7774(15)	0.2401(16)	-0.0391(6)	0.166(9)
C(17)	0.7086(13)	0.1646(12)	-0.0363(5)	0.144(7)
C(18)	0.827(2)	0.236(2)	-0.0672(8)	0.249(16)
C(19)	0.8234(15)	0.1986(14)	0.0263(6)	0.159(8)
C(20)	0.8573(9)	0.2241(10)	0.0654(4)	0.111(5)
C(21)	0.8489(16)	0.1494(15)	0.0069(7)	0.187(10)

5.2.2 [Sn₈(PSiPr₃)₆Cl₂] (2)

Verbindung **2** kristallisiert aus Ether in Form von kleinen orangen Kristallen.

Formel	C ₅₄ H ₁₂₆ Cl ₂ P ₆ Si ₆ Sn ₈
Molekulargewicht [g/mol]	2150.4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	<i>a</i> = 2258.9(5) pm <i>b</i> = 1376.4(3) pm <i>c</i> = 2782.4(6) pm $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 100.56(3)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	8504(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.679
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.599
Messbereich 2 θ [°]	3–48
Zahl der Reflexe	23804
Unabhängige Reflexe	12372 (<i>R</i> _{int} = 0.0695)
Verfeinerte Parameter	685
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0556
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1349
Restelektronendichte (max/min)	2.201/–0.839
CCDC-Nummer	219413

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	0.2602(1)	0.5156(1)	0.3750(1)	0.0544(3)
Sn(2)	0.2759(1)	0.6399(1)	0.2536(1)	0.0596(3)
Sn(3)	0.1934(1)	0.6906(1)	0.3605(1)	0.0556(3)
Sn(4)	0.1325(1)	0.5012(1)	0.2360(1)	0.0671(4)
Sn(5)	0.2885(1)	0.8267(1)	0.3960(1)	0.0664(4)
Sn(6)	0.3780(1)	0.5922(1)	0.4137(1)	0.0633(4)
Sn(7)	0.2157(1)	0.6083(1)	0.4958(1)	0.0635(4)
Sn(8)	0.0918(1)	0.4705(1)	0.4215(1)	0.0708(4)
P(1)	0.1656(2)	0.6785(3)	0.2679(1)	0.0609(11)
P(2)	0.3407(2)	0.7105(3)	0.3390(1)	0.0595(10)
P(3)	0.2099(2)	0.4479(3)	0.4422(1)	0.0613(10)
P(4)	0.2443(2)	0.4676(3)	0.2850(1)	0.0587(10)
P(5)	0.1269(2)	0.6535(4)	0.4225(1)	0.0650(11)
P(6)	0.3103(2)	0.6914(3)	0.4656(1)	0.0596(10)
Si(1)	0.1147(2)	0.8046(4)	0.2269(1)	0.0656(12)
Si(2)	0.3685(2)	0.7435(4)	0.5368(1)	0.0726(14)
Si(3)	0.2879(2)	0.3272(4)	0.2674(2)	0.0770(15)
Si(4)	0.0579(2)	0.7641(4)	0.4395(2)	0.0721(13)
Si(5)	0.4205(2)	0.7824(5)	0.3136(2)	0.0736(14)
Si(6)	0.2394(2)	0.3054(4)	0.4808(2)	0.0777(14)
Cl(1)	0.0848(2)	0.4544(5)	0.3295(2)	0.0914(13)
Cl(2)	0.1727(3)	0.5327(6)	0.1580(2)	0.1100(17)
C(1)	0.1214(8)	0.9075(18)	0.2732(6)	0.082(5)
C(2)	0.3176(9)	0.8114(19)	0.5720(7)	0.088(5)
C(3)	0.3993(9)	0.625(2)	0.5761(7)	0.089(5)
C(4)	0.0158(11)	0.696(2)	0.1704(8)	0.110(7)
C(6)	0.0068(11)	0.742(3)	0.2576(9)	0.115(7)
C(7)	0.3425(12)	0.293(3)	0.3286(9)	0.121(8)
C(8)	0.0335(8)	0.7676(19)	0.2095(6)	0.087(5)
C(9)	0.0635(12)	0.870(3)	0.3957(9)	0.117(7)
C(10)	0.3890(10)	0.846(2)	0.2530(8)	0.102(6)
C(11)	0.4348(9)	0.815(2)	0.5229(7)	0.089(5)
C(12)	0.3533(12)	0.575(3)	0.5975(9)	0.121(8)
C(13)	0.1856(10)	0.951(2)	0.2856(8)	0.106(6)
C(14)	0.4390(12)	0.565(3)	0.5508(9)	0.117(7)
C(16)	0.0718(11)	0.991(2)	0.2629(9)	0.110(7)
C(20)	0.4636(13)	0.869(3)	0.3639(10)	0.124(8)
C(21)	0.2279(10)	0.229(2)	0.2567(7)	0.098(6)
C(22)	0.4753(11)	0.682(2)	0.2974(8)	0.110(7)
C(25)	0.2765(14)	0.891(3)	0.5452(11)	0.140(10)
C(28)	0.4207(13)	0.917(3)	0.5033(10)	0.134(9)
C(29)	0.0726(12)	0.787(3)	0.5063(9)	0.123(8)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(30)	0.3488(10)	0.841(2)	0.6235(8)	0.100(6)
C(35)	0.1519(13)	0.194(3)	0.4164(10)	0.131(9)
C(37)	-0.0328(13)	0.668(3)	0.3710(10)	0.132(9)
C(38)	0.4013(13)	0.375(3)	0.3291(10)	0.135(9)
C(39)	0.1432(15)	0.822(3)	0.1664(11)	0.140(10)
C(42)	0.4896(14)	0.821(3)	0.5638(11)	0.145(10)
C(43)	0.1188(17)	0.928(4)	0.4148(13)	0.173(13)
C(44)	0.4438(13)	0.622(3)	0.2549(10)	0.132(9)
C(45)	0.192(2)	0.242(6)	0.2995(18)	0.24(2)
C(46)	0.3421(15)	0.909(4)	0.2534(12)	0.155(11)
C(47)	0.1955(17)	0.831(4)	0.1593(12)	0.158(12)
C(48)	0.1820(13)	0.227(3)	0.2142(10)	0.134(9)
C(49)	0.4397(18)	0.887(4)	0.2329(14)	0.175(14)
C(51)	-0.0228(19)	0.701(4)	0.4241(15)	0.184(15)
C(53)	0.1117(18)	0.933(4)	0.1433(14)	0.180(15)
C(54)	0.221(2)	0.200(6)	0.4241(17)	0.22(2)
C(55)	0.5068(14)	0.635(3)	0.3387(11)	0.135(9)
C(56)	0.191(3)	0.269(8)	0.517(2)	0.30(3)
C(60)	0.5227(15)	0.901(3)	0.3597(11)	0.151(11)
C(61)	0.3637(10)	0.316(2)	0.4688(8)	0.106(6)
C(62)	0.0028(17)	0.939(4)	0.3900(14)	0.175(14)
C(63)	0.3252(16)	0.303(4)	0.5059(13)	0.159(12)
C(64)	0.320(2)	0.340(6)	0.210(2)	0.23(2)
C(65)	0.033(2)	0.870(5)	0.5258(17)	0.214(18)
C(66)	0.1281(17)	0.849(4)	0.5239(13)	0.172(13)
C(67)	0.3453(16)	0.231(4)	0.1992(13)	0.166(13)
C(68)	0.3437(18)	0.228(4)	0.5439(14)	0.176(14)
C(69)	0.328(3)	0.413(7)	0.181(2)	0.26(3)
C(70)	0.3548(18)	0.182(4)	0.3316(14)	0.179(14)
C(71)	-0.028(3)	0.627(9)	0.470(3)	0.36(4)
C(72)	0.255(3)	0.096(6)	0.442(2)	0.26(2)
C(73)	0.432(4)	0.936(8)	0.387(3)	0.36(4)
C(74)	0.2136(14)	0.361(3)	0.5723(11)	0.159(10)
C(75)	0.187(2)	0.180(5)	0.5447(17)	0.228(16)

5.2.3 [Sn₇(AsSiPr₃)₇] (3)

Verbindung **3** kristallisiert aus Ether in Form von kleinen roten Kristallen. Die Kohlenstoffatome einer SiPr₃-Gruppe wurden isotrop mit Splitlagen verfeinert. Wasserstoffatomlagen wurden nicht bestimmt.

Formel	C ₆₃ H ₁₄₇ As ₇ Si ₇ Sn ₇
Molekulargewicht [g/mol]	2457.74
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 2068.9(3)$ pm $b = 2068.9(3)$ pm $c = 4067.6(8)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	15078(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.623
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.107
Messbereich $2\theta [^\circ]$	2-44
Zahl der Reflexe	15285
Unabhängige Reflexe	4082 ($R_{\text{int}} = 0.0313$)
Verfeinerte Parameter	244
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0460
$WR2$ (alle Reflexe)	0.1557
Restelektronendichte (max/min)	1.357/−0.759
CCDC-Nummer	219414

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **3**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	0.7084(1)	0.4886(1)	0.1128(1)	0.0715(3)
Sn(2)	0.6667	0.3333	0.1765(1)	0.0932(5)
Sn(3)	0.5718(1)	0.3663(1)	0.0148(1)	0.0689(3)
As(1)	0.6667	0.3333	-0.0191(1)	0.0678(5)
As(2)	0.6999(1)	0.4627(1)	0.0473(1)	0.0630(3)
As(3)	0.7799(1)	0.4159(1)	0.1331(1)	0.0753(4)
Si(1)	0.6667	0.3333	-0.0768(1)	0.0822(15)
Si(2)	0.7356(2)	0.5841(2)	0.0267(1)	0.0868(9)
Si(3)	0.8924(3)	0.4953(3)	0.1612(1)	0.1229(16)
C(1)	0.5729(12)	0.3308(16)	-0.0890(4)	0.165(9)
C(2)	0.5519(15)	0.305(2)	-0.1252(7)	0.252(17)
C(3)	0.5727(18)	0.398(2)	-0.0810(5)	0.219(16)
C(4)	0.7442(13)	0.5807(11)	-0.0209(5)	0.159(8)
C(5)	0.8314(17)	0.6037(15)	-0.0299(7)	0.197(11)
C(6)	0.737(2)	0.645(2)	-0.0369(7)	0.285(19)
C(7)	0.8221(12)	0.6533(8)	0.0497(6)	0.170(9)
C(8)	0.8468(18)	0.7340(10)	0.0373(9)	0.258(17)
C(9)	0.8806(10)	0.6344(11)	0.0571(9)	0.197(13)
C(10)	0.6619(14)	0.6092(12)	0.0364(8)	0.185(11)
C(11)	0.5842(16)	0.5553(15)	0.0191(12)	0.26(2)
C(12)	0.644(2)	0.615(3)	0.0692(8)	0.28(2)
C(13A)	0.884(3)	0.590(3)	0.1721(13)	0.133(13)
C(13B)	0.890(2)	0.564(2)	0.1885(11)	0.131(12)
C(14A)	0.968(3)	0.649(3)	0.1798(12)	0.164(15)
C(14B)	0.887(5)	0.635(5)	0.169(2)	0.25(4)
C(15A)	0.825(2)	0.575(2)	0.1956(10)	0.140(11)
C(15B)	0.820(4)	0.529(4)	0.2114(18)	0.23(3)
C(16A)	0.8744(18)	0.4362(19)	0.2058(8)	0.121(9)
C(16B)	0.938(2)	0.444(2)	0.1753(10)	0.141(12)
C(17B)	1.009(5)	0.491(5)	0.196(2)	0.27(4)
C(17A)	0.936(4)	0.489(4)	0.2287(19)	0.24(3)
C(18A)	0.875(5)	0.373(6)	0.210(2)	0.28(5)
C(18B)	0.8775(7)	0.3749(7)	0.2018(3)	0.057(3)
C(19B)	0.963(2)	0.570(2)	0.1217(9)	0.125(11)
C(19A)	0.9622(19)	0.4949(19)	0.1412(9)	0.118(10)
C(20B)	1.033(4)	0.630(4)	0.1378(16)	0.23(2)
C(20A)	1.036(3)	0.521(3)	0.1638(13)	0.179(16)
C(21A)	0.974(3)	0.536(3)	0.1155(13)	0.155(15)
C(21B)	0.9709(18)	0.5262(19)	0.0966(9)	0.110(10)

5.2.4 [Sn₄(AsSiPr₃)₆Li₄(Et₂O)₂] (4)

Verbindung **4** kristallisiert aus Ether in Form von kleinen violetten Kristallen. Die Kohlenstoffatome der Etherliganden wurden isotrop verfeinert.

Formel	C ₆₂ H ₁₄₆ As ₆ Li ₄ O ₂ Si ₆ Sn ₄
Molekulargewicht [g/mol]	2044.41
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	<i>a</i> = 1440.9(3) pm <i>b</i> = 2296.7(5) pm <i>c</i> = 1453.0(3) pm <i>α</i> = 90°; <i>β</i> = 109.53(3)°; <i>γ</i> = 90°
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	4532(2)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.482
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.375
Messbereich 2 θ [°]	3.5–45
Zahl der Reflexe	16732
Unabhängige Reflexe	5743 (<i>R</i> _{int} = 0.1451)
Verfeinerte Parameter	354
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0630
<i>WR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1699
Restelektronendichte (max/min)	0.952/–1.420
CCDC-Nummer	219415

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **4**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	0.6227(1)	0.1044(1)	0.1309(1)	0.0605(3)
Sn(2)	0.4339(1)	0.0119(1)	0.1850(1)	0.0591(3)
As(1)	0.4214(1)	0.1045(1)	0.0585(1)	0.0572(3)
As(2)	0.6251(1)	-0.0083(1)	0.2026(1)	0.0591(3)
As(3)	0.3691(1)	-0.0767(1)	0.0503(1)	0.0584(3)
Si(1)	0.3662(2)	0.1864(1)	0.1238(2)	0.0599(7)
Si(2)	0.7094(2)	-0.0058(1)	0.3731(2)	0.0622(8)
Si(3)	0.2065(2)	-0.0980(1)	0.0391(3)	0.0663(8)
Li(1)	0.5536(15)	-0.1130(11)	0.1231(16)	0.084(6)
Li(2)	0.6717(18)	-0.0189(8)	0.0476(13)	0.076(6)
O(1)	0.5797(7)	-0.1882(4)	0.1967(6)	0.086(2)
C(1)	0.3405(9)	0.1748(6)	0.2428(9)	0.075(3)
C(2)	0.4321(11)	0.1605(7)	0.3299(9)	0.095(4)
C(3)	0.2564(11)	0.1323(6)	0.2341(12)	0.102(5)
C(4)	0.2487(9)	0.2154(5)	0.0288(9)	0.071(3)
C(5)	0.1917(10)	0.2589(5)	0.0735(10)	0.082(3)
C(6)	0.1804(10)	0.1677(6)	-0.0302(12)	0.095(4)
C(7)	0.4671(9)	0.2433(5)	0.1493(9)	0.070(3)
C(8)	0.4926(9)	0.2596(5)	0.0568(10)	0.079(4)
C(9)	0.4505(11)	0.2990(6)	0.1999(11)	0.090(4)
C(10)	0.7681(11)	0.0671(6)	0.4175(11)	0.089(4)
C(11)	0.6896(13)	0.1146(6)	0.4095(13)	0.108(5)
C(12)	0.8450(18)	0.0848(10)	0.399(3)	0.237(14)
C(13)	0.8060(10)	-0.0669(6)	0.4001(10)	0.084(4)
C(14)	0.8749(11)	-0.0621(8)	0.3424(11)	0.112(5)
C(15)	0.8617(13)	-0.0755(9)	0.5051(12)	0.129(7)
C(16)	0.6164(9)	-0.0233(6)	0.4352(8)	0.074(3)
C(17)	0.6521(11)	-0.0125(7)	0.5471(10)	0.094(4)
C(18)	0.5707(11)	-0.0824(6)	0.4110(10)	0.091(4)
C(19)	0.1927(12)	-0.0874(7)	0.1643(11)	0.097(5)
C(20)	0.1436(19)	-0.0435(14)	0.1821(14)	0.231(15)
C(21)	0.2650(12)	-0.1222(7)	0.2442(11)	0.098(5)
C(22)	0.1114(9)	-0.0494(6)	-0.0513(11)	0.080(4)
C(23)	0.0864(13)	-0.0651(9)	-0.1566(12)	0.123(6)
C(24)	0.1412(13)	0.0158(8)	-0.0412(19)	0.148(8)
C(25)	0.1748(9)	-0.1760(5)	-0.0074(10)	0.074(3)
C(26)	0.0745(10)	-0.1933(7)	-0.0048(11)	0.098(5)
C(27)	0.2521(12)	-0.2213(6)	0.0411(13)	0.106(5)
C(28)	0.5063(12)	-0.2124(7)	0.2377(12)	0.104(4)
C(29)	0.4831(14)	-0.2741(8)	0.2055(14)	0.119(5)
C(30)	0.691(3)	-0.2202(19)	0.260(3)	0.237(17)
C(31)	0.732(4)	-0.207(2)	0.233(4)	0.28(2)

5.2.5 [Ge₆(PSiPr₃)₆] (5)

Verbindung **5** kristallisiert aus Ether in Form von kleinen orangen Kristallen.

Formel	C ₅₄ H ₁₂₆ P ₆ Si ₆ Ge ₆
Molekulargewicht [g/mol]	1565.49
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 1402.8(3)$ pm $b = 1497.1(3)$ pm $c = 1927.9(4)$ pm $\alpha = 80.02(3)^\circ$; $\beta = 80.74^\circ$; $\gamma = 76.80(3)^\circ$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	3851(1)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.350
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.560
Messbereich $2\theta [^\circ]$	3–48
Zahl der Reflexe	17306
Unabhängige Reflexe	11709 ($R_{\text{int}} = 0.0551$)
Verfeinerte Parameter	649
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0458
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1081
Restelektronendichte (max/min)	0.952/–0.618
CCDC-Nummer	219416

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ge(1)	0.8745(1)	0.5436(1)	0.3937(1)	0.03415(17)
Ge(2)	1.0674(1)	0.3562(1)	0.4148(1)	0.03386(17)
Ge(3)	0.9458(1)	0.3373(1)	0.5893(1)	0.03453(17)
Ge(4)	1.3771(1)	-0.1249(1)	0.0605(1)	0.03462(17)
Ge(5)	1.5574(1)	-0.0680(1)	0.1408(1)	0.03466(17)
Ge(6)	1.4322(1)	0.1540(1)	0.0747(1)	0.03330(17)
P(1)	1.0565(1)	0.5195(1)	0.3669(1)	0.0333(4)
P(2)	0.8945(1)	0.3973(1)	0.4727(1)	0.0329(4)
P(3)	1.1147(1)	0.3458(1)	0.5315(1)	0.0326(4)
P(4)	1.5586(1)	-0.1678(1)	0.0537(1)	0.0327(4)
P(5)	1.3874(1)	0.0048(1)	0.1158(1)	0.0336(4)
P(6)	1.6062(1)	0.0663(1)	0.0654(1)	0.0329(4)
Si(1)	1.1084(1)	0.5265(1)	0.2482(1)	0.0346(4)
Si(2)	0.7826(2)	0.3160(1)	0.4588(1)	0.0386(5)
Si(3)	1.2442(1)	0.2238(1)	0.5446(1)	0.0365(4)
Si(4)	1.6081(1)	-0.3207(1)	0.0954(1)	0.0343(4)
Si(5)	1.2576(1)	0.0265(1)	0.2021(1)	0.0369(4)
Si(6)	1.7179(2)	0.1098(1)	0.1187(1)	0.0382(5)
C(1)	1.2177(6)	0.4262(5)	0.2422(4)	0.049(2)
C(2)	1.3031(6)	0.4415(7)	0.2780(4)	0.071(3)
C(3)	1.2591(7)	0.4011(6)	0.1672(4)	0.060(2)
C(4)	1.0020(6)	0.5113(6)	0.2050(3)	0.0456(18)
C(5)	0.9713(6)	0.4207(6)	0.2337(4)	0.057(2)
C(6)	1.0183(7)	0.5255(7)	0.1230(4)	0.069(3)
C(7)	1.1426(5)	0.6432(5)	0.2162(4)	0.0439(18)
C(8)	1.0517(6)	0.7222(5)	0.2096(4)	0.055(2)
C(9)	1.2136(6)	0.6491(6)	0.1462(4)	0.060(2)
C(10)	0.7062(6)	0.3837(6)	0.3862(4)	0.051(2)
C(11)	0.6534(7)	0.3232(7)	0.3552(5)	0.069(3)
C(12)	0.6309(6)	0.4685(6)	0.4107(4)	0.060(2)
C(13)	0.7083(6)	0.2953(6)	0.5501(4)	0.050(2)
C(14)	0.6257(7)	0.2445(8)	0.5496(5)	0.076(3)
C(15)	0.6716(7)	0.3807(7)	0.5884(4)	0.064(2)
C(16)	0.8472(7)	0.1982(6)	0.4327(4)	0.054(2)
C(17)	0.9140(8)	0.1406(6)	0.4876(5)	0.077(3)
C(18)	0.9076(7)	0.2043(6)	0.3588(4)	0.065(2)
C(19)	1.2898(5)	0.2224(5)	0.6319(3)	0.0437(18)
C(20)	1.2107(7)	0.2205(6)	0.6963(4)	0.059(2)
C(21)	1.3806(7)	0.1442(7)	0.6457(5)	0.071(3)
C(22)	1.2091(7)	0.1114(5)	0.5377(4)	0.053(2)
C(23)	1.1323(9)	0.0831(8)	0.5945(5)	0.082(3)
C(24)	1.1841(10)	0.1024(11)	0.4686(7)	0.121(5)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(25)	1.3387(6)	0.2533(6)	0.4664(4)	0.057(2)
C(26)	1.3650(7)	0.3462(7)	0.4665(5)	0.069(3)
C(27)	1.4277(8)	0.1740(9)	0.4513(6)	0.102(4)
C(28)	1.7171(6)	-0.3634(5)	0.0299(4)	0.0476(19)
C(29)	1.7544(7)	-0.4692(5)	0.0356(4)	0.057(2)
C(30)	1.8024(7)	-0.3152(7)	0.0317(6)	0.075(3)
C(31)	1.5008(5)	-0.3781(5)	0.0964(3)	0.0377(16)
C(32)	1.5141(6)	-0.4789(5)	0.1344(4)	0.056(2)
C(33)	1.4721(6)	-0.3722(5)	0.0230(4)	0.0489(19)
C(34)	1.6416(5)	-0.3278(5)	0.1878(3)	0.0426(18)
C(35)	1.5519(6)	-0.3095(6)	0.2425(4)	0.052(2)
C(36)	1.7129(6)	-0.4194(6)	0.2141(4)	0.054(2)
C(37)	1.2904(6)	0.0694(6)	0.2795(4)	0.051(2)
C(38)	1.3170(9)	0.1616(9)	0.2657(6)	0.102(4)
C(39)	1.3752(7)	0.0017(6)	0.3158(4)	0.064(3)
C(40)	1.2091(6)	-0.0833(6)	0.2316(4)	0.0488(19)
C(41)	1.1246(7)	-0.0761(7)	0.2920(5)	0.074(3)
C(42)	1.2884(7)	-0.1711(6)	0.2504(4)	0.058(2)
C(43)	1.1620(6)	0.1215(7)	0.1567(4)	0.068(3)
C(44)	1.0828(11)	0.1691(10)	0.1995(8)	0.145(7)
C(45)	1.1375(6)	0.0906(7)	0.0911(4)	0.063(2)
C(46)	1.6556(6)	0.1778(5)	0.1927(4)	0.049(2)
C(47)	1.6024(9)	0.1233(7)	0.2536(5)	0.086(3)
C(48)	1.5875(6)	0.2701(6)	0.1669(4)	0.059(2)
C(49)	1.7895(6)	0.1862(6)	0.0499(4)	0.054(2)
C(50)	1.8423(8)	0.2456(7)	0.0806(5)	0.074(3)
C(51)	1.8640(6)	0.1307(7)	-0.0018(4)	0.063(2)
C(52)	1.7952(6)	-0.0029(5)	0.1593(4)	0.048(2)
C(53)	1.8804(7)	0.0133(7)	0.1938(5)	0.066(3)
C(54)	1.8340(6)	-0.0774(6)	0.1102(4)	0.057(2)

5.2.6 [Pb₆(AsSiPr₃)₆] (6)

Verbindung **6** kristallisiert aus THF in Form von kleinen schwarzen Kristallen. Die Kohlenstoffatomlagen einer *i*Pr₃Si-Gruppe wurden mit Splitlagen isotrop verfeinert. An diesen Kohlenstoffatomen wurden keine Wasserstoffatomlagen bestimmt.

Formel	C ₅₄ H ₁₂₆ As ₆ Si ₆ Pb ₆
Molekulargewicht [g/mol]	2636.84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	<i>a</i> = 4460.8(9) pm <i>b</i> = 2296.6(5) pm <i>c</i> = 2734.4(6) pm <i>α</i> = 90°; <i>β</i> = 117.57(3)°; <i>γ</i> = 90°
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	24832(9)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.105
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	14.656
Messbereich 2 <i>θ</i> [°]	3-45
Zahl der Reflexe	29835
Unabhängige Reflexe	13925 (<i>R</i> _{int} = 0.0649)
Verfeinerte Parameter	948
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0388
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0962
Restelektronendichte (max/min)	1.337/−1.429
CCDC-Nummer	214659

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **6**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Pb(1)	-0.0370(1)	-0.4969(1)	0.1129(1)	0.03767(12)
Pb(2)	-0.0317(1)	-0.3822(1)	0.2832(1)	0.03730(14)
Pb(3)	-0.0323(1)	-0.6119(1)	0.2822(1)	0.03758(14)
Pb(4)	0.1994(1)	0.1212(1)	0.2133(1)	0.03918(14)
Pb(5)	0.0858(1)	0.0038(1)	0.1079(1)	0.03694(12)
Pb(6)	0.2012(1)	-0.1064(1)	0.2218(1)	0.03994(14)
Pb(7)	0.2489(1)	0.0054(1)	0.1654(1)	0.03981(13)
Pb(8)	0.1337(1)	0.1170(1)	0.0520(1)	0.03826(14)
Pb(9)	0.1358(1)	-0.1113(1)	0.0593(1)	0.03737(14)
As(1)	-0.0382(1)	-0.4035(1)	0.1781(1)	0.0356(3)
As(2)	-0.0332(1)	-0.4971(1)	0.3165(1)	0.0359(3)
As(3)	-0.0377(1)	-0.5908(1)	0.1775(1)	0.0353(3)
As(4)	0.1305(1)	0.0975(1)	0.1514(1)	0.0352(3)
As(5)	0.1318(1)	-0.0872(1)	0.1570(1)	0.0354(3)
As(6)	0.2238(1)	0.0083(1)	0.2432(1)	0.0360(3)
As(7)	0.2033(1)	0.0975(1)	0.1152(1)	0.0381(3)
As(8)	0.1110(1)	0.0020(1)	0.0308(1)	0.0339(3)
As(9)	0.2052(1)	-0.0899(1)	0.1223(1)	0.0385(3)
Si(1)	-0.0781(1)	-0.3346(1)	0.1204(2)	0.0356(8)
Si(2)	-0.0657(1)	-0.4935(1)	0.3645(2)	0.0380(8)
Si(3)	-0.0785(1)	-0.6592(1)	0.1202(2)	0.0380(9)
Si(4)	0.1028(1)	0.1672(1)	0.1791(2)	0.0359(9)
Si(5)	0.1050(1)	-0.1616(1)	0.1815(2)	0.0346(8)
Si(6)	0.2654(1)	0.0127(1)	0.3363(2)	0.0447(9)
Si(7)	0.2300(1)	0.1717(1)	0.0895(2)	0.0444(10)
Si(8)	0.0710(1)	-0.0020(1)	-0.0632(2)	0.0423(8)
Si(9)	0.2340(1)	-0.1636(2)	0.1007(2)	0.0581(12)
C(1)	-0.1222(4)	-0.3638(5)	0.1018(7)	0.055(4)
C(2)	-0.1255(6)	-0.3741(9)	0.1553(10)	0.103(7)
C(3)	-0.1304(5)	-0.4201(6)	0.0687(10)	0.087(7)
C(4)	-0.0722(5)	-0.2631(5)	0.1602(6)	0.053(4)
C(5)	-0.1018(6)	-0.2201(6)	0.1231(9)	0.100(8)
C(6)	-0.0391(6)	-0.2347(7)	0.1806(10)	0.105(8)
C(7)	-0.0742(4)	-0.3277(5)	0.0546(6)	0.049(4)
C(8)	-0.1048(6)	-0.2990(7)	0.0061(8)	0.079(6)
C(9)	-0.0423(5)	-0.2988(7)	0.0595(10)	0.092(7)
C(10)	-0.0607(4)	-0.4157(5)	0.3930(8)	0.058(4)
C(11)	-0.0258(5)	-0.3999(6)	0.4341(9)	0.074(5)
C(12)	-0.0845(6)	-0.4042(7)	0.4199(10)	0.104(8)
C(13)	-0.1112(4)	-0.5027(5)	0.3135(6)	0.045(3)
C(14)	-0.1232(5)	-0.4562(7)	0.2687(8)	0.076(5)
C(15)	-0.1196(5)	-0.5644(6)	0.2873(9)	0.080(6)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(16)	-0.0507(5)	-0.5463(6)	0.4236(7)	0.060(4)
C(17)	-0.0793(7)	-0.5601(9)	0.4389(11)	0.123(10)
C(18)	-0.0362(6)	-0.6021(5)	0.4167(8)	0.078(6)
C(19)	-0.1214(4)	-0.6273(5)	0.1003(7)	0.054(4)
C(20)	-0.1244(5)	-0.6082(7)	0.1530(8)	0.082(6)
C(21)	-0.1299(5)	-0.5767(6)	0.0610(9)	0.089(7)
C(22)	-0.0737(4)	-0.7284(5)	0.1632(7)	0.051(4)
C(23)	-0.1038(6)	-0.7703(6)	0.1307(8)	0.099(8)
C(24)	-0.0390(6)	-0.7568(6)	0.1848(11)	0.111(9)
C(25)	-0.0758(4)	-0.6706(5)	0.0540(6)	0.048(4)
C(26)	-0.0425(5)	-0.6969(7)	0.0616(8)	0.074(5)
C(27)	-0.1052(5)	-0.7067(6)	0.0107(7)	0.067(5)
C(28)	0.0577(4)	0.1754(5)	0.1260(7)	0.048(4)
C(29)	0.0529(5)	0.1925(8)	0.0714(10)	0.094(7)
C(30)	0.0364(5)	0.2168(6)	0.1425(9)	0.081(6)
C(31)	0.1028(4)	0.1400(5)	0.2452(6)	0.041(4)
C(32)	0.1392(6)	0.1302(7)	0.2907(8)	0.087(7)
C(33)	0.0818(6)	0.0852(6)	0.2365(7)	0.072(6)
C(34)	0.1286(4)	0.2382(4)	0.1987(6)	0.043(3)
C(35)	0.1200(4)	0.2787(5)	0.2349(7)	0.060(5)
C(36)	0.1264(4)	0.2710(5)	0.1482(7)	0.058(4)
C(37)	0.1321(4)	-0.2314(4)	0.1966(6)	0.044(4)
C(38)	0.1355(8)	-0.2529(7)	0.1469(9)	0.118(10)
C(39)	0.1204(5)	-0.2786(5)	0.2217(8)	0.077(6)
C(40)	0.1053(4)	-0.1387(5)	0.2479(7)	0.048(4)
C(41)	0.0834(5)	-0.0839(6)	0.2417(9)	0.076(6)
C(42)	0.1403(4)	-0.1295(6)	0.2948(7)	0.060(4)
C(43)	0.0601(4)	-0.1707(5)	0.1259(7)	0.051(4)
C(44)	0.0556(7)	-0.1878(9)	0.0677(10)	0.108(8)
C(45)	0.0374(5)	-0.2103(6)	0.1408(9)	0.078(6)
C(46)	0.2924(4)	0.0795(5)	0.3477(7)	0.054(4)
C(47)	0.3081(5)	0.0840(5)	0.3078(8)	0.069(5)
C(48)	0.3194(6)	0.0890(7)	0.4077(9)	0.089(6)
C(49)	0.2428(6)	0.0209(8)	0.3799(9)	0.082(6)
C(50)	0.2266(8)	0.0820(9)	0.3750(12)	0.125(10)
C(51)	0.2174(7)	-0.0265(11)	0.3702(11)	0.133(11)
C(52)	0.2901(4)	-0.0579(5)	0.3558(7)	0.058(4)
C(53)	0.3153(8)	-0.0637(8)	0.4149(11)	0.140(11)
C(54)	0.3087(6)	-0.0716(7)	0.3217(13)	0.117(10)
C(55)	0.2018(4)	0.2396(5)	0.0705(8)	0.061(5)
C(56)	0.2003(5)	0.2667(6)	0.1210(9)	0.077(6)
C(57)	0.2105(5)	0.2852(6)	0.0390(9)	0.079(6)
C(58)	0.2751(4)	0.1835(6)	0.1465(8)	0.061(4)
C(59)	0.2760(5)	0.2037(7)	0.2004(9)	0.088(6)
C(60)	0.2951(5)	0.2267(7)	0.1287(11)	0.099(7)
C(61)	0.2330(4)	0.1460(6)	0.0254(8)	0.060(4)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(62)	0.2539(6)	0.0924(8)	0.0342(10)	0.102(8)
C(63)	0.1980(7)	0.1354(9)	-0.0234(10)	0.101(7)
C(65)	0.1169(7)	-0.0633(7)	-0.0912(11)	0.119(10)
C(66)	0.1194(7)	0.0450(8)	-0.0941(10)	0.103(8)
C(67)	0.0459(5)	0.0671(6)	-0.0822(7)	0.060(4)
C(68)	0.0218(7)	0.0739(7)	-0.1436(10)	0.104(8)
C(69)	0.0248(7)	0.0773(9)	-0.0516(11)	0.116(9)
C(70)	0.0451(5)	-0.0705(5)	-0.0771(7)	0.065(5)
C(71)	0.0245(7)	-0.0846(8)	-0.1374(10)	0.125(10)
C(72)	0.0241(7)	-0.0746(9)	-0.0466(13)	0.136(11)
C(73A)	0.2041(9)	-0.2089(11)	0.0434(15)	0.058(7)
C(73B)	0.2079(12)	-0.2344(14)	0.0834(19)	0.082(10)
C(74A)	0.2133(14)	-0.2642(17)	0.025(2)	0.096(13)
C(74B)	0.2162(11)	-0.2792(14)	0.0510(19)	0.072(10)
C(75A)	0.1868(14)	-0.1686(16)	-0.020(2)	0.223(17)
C(75B)	0.2169(8)	-0.2555(10)	0.1550(14)	0.131(8)
C(76A)	0.2716(10)	-0.1355(13)	0.0982(17)	0.074(9)
C(76B)	0.2812(11)	-0.1692(12)	0.1559(17)	0.072(9)
C(77A)	0.2944(14)	-0.1905(17)	0.093(2)	0.109(14)
C(77B)	0.2999(12)	-0.2155(14)	0.134(2)	0.088(11)
C(78A)	0.2591(8)	-0.0867(10)	0.0476(13)	0.127(8)
C(78B)	0.2816(10)	-0.1909(11)	0.2129(16)	0.152(10)
C(79A)	0.2272(17)	-0.1402(19)	0.022(3)	0.126(16)
C(79B)	0.2502(13)	-0.2245(15)	0.163(2)	0.092(11)

5.2.7 [Sn₆(PSiPh₂tBu)₆] (7)

Verbindung **7** kristallisiert aus Hexan in Form von violetten Kristallen.

Formel	C ₉₆ H ₁₁₄ P ₆ Si ₆ Sn ₆
Molekulargewicht [g/mol]	2332.8
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 1475.0(3)$ pm $b = 1481.4(3)$ pm $c = 1609.4(3)$ pm $\alpha = 66.07(3)^\circ$; $\beta = 77.17(3)^\circ$; $\gamma = 73.98(3)^\circ$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	3065.3(11)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.265
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.375
Messbereich $2\theta [^\circ]$	3–45
Zahl der Reflexe	13049
Unabhängige Reflexe	7587 (R(int) = 0.0676)
Verfeinerte Parameter	514
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0531
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1722
Restelektronendichte (max/min)	1.266/–0.805

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	0.4762(1)	0.8258(1)	-0.0535(1)	0.0508(3)
Sn(2)	0.6101(1)	0.7986(1)	0.1331(1)	0.0513(3)
Sn(3)	0.3840(1)	0.9682(1)	0.1954(1)	0.0520(3)
P(1)	0.6418(2)	0.8635(2)	-0.0486(2)	0.0482(8)
P(2)	0.4270(2)	0.8351(2)	0.1125(2)	0.0503(8)
P(3)	0.5679(2)	0.9765(2)	0.1520(2)	0.0490(8)
Si(1)	0.7706(2)	0.7751(2)	-0.1090(2)	0.0484(8)
Si(2)	0.3590(3)	0.6980(2)	0.1791(3)	0.0559(9)
Si(3)	0.6396(2)	0.9279(2)	0.2785(2)	0.0508(8)
C(1)	0.8195(9)	0.6448(9)	-0.0211(9)	0.060(3)
C(2)	0.7431(10)	0.5812(9)	0.0300(9)	0.067(4)
C(3)	0.8662(10)	0.6588(10)	0.0502(9)	0.069(4)
C(4)	0.9016(10)	0.5864(10)	-0.0767(10)	0.075(4)
C(5)	0.7392(9)	0.7609(9)	-0.2105(8)	0.053(3)
C(6)	0.6826(10)	0.6937(9)	-0.2017(9)	0.061(3)
C(7)	0.6630(11)	0.6831(11)	-0.2777(12)	0.075(4)
C(8)	0.6964(12)	0.7411(13)	-0.3644(12)	0.085(5)
C(9)	0.7496(13)	0.8121(14)	-0.3788(11)	0.095(5)
C(10)	0.7709(10)	0.8218(11)	-0.2999(10)	0.075(4)
C(11)	0.8665(9)	0.8531(9)	-0.1492(9)	0.055(3)
C(12)	0.8605(9)	0.9326(8)	-0.1175(9)	0.055(3)
C(13)	0.9308(10)	0.9869(9)	-0.1437(11)	0.069(4)
C(14)	1.0103(11)	0.9653(10)	-0.2018(11)	0.073(4)
C(15)	1.0183(10)	0.8882(11)	-0.2327(10)	0.071(4)
C(16)	0.9483(10)	0.8324(10)	-0.2067(9)	0.065(4)
C(17)	0.2950(10)	0.6802(10)	0.3001(9)	0.065(4)
C(18)	0.2627(13)	0.5755(12)	0.3415(11)	0.096(5)
C(19)	0.2102(10)	0.7674(12)	0.2952(10)	0.082(4)
C(20)	0.3630(11)	0.6759(11)	0.3653(10)	0.082(4)
C(21)	0.4531(11)	0.5838(9)	0.1779(11)	0.076(4)
C(22)	0.5245(15)	0.5480(13)	0.2311(14)	0.126(8)
C(23)	0.5960(19)	0.461(2)	0.2357(18)	0.161(12)
C(24)	0.593(2)	0.4118(16)	0.180(3)	0.20(2)
C(25)	0.5238(19)	0.4459(17)	0.115(3)	0.178(15)
C(26)	0.4582(14)	0.5305(14)	0.1202(18)	0.130(8)
C(27)	0.2653(9)	0.7206(9)	0.1036(9)	0.059(3)
C(28)	0.2302(9)	0.8177(9)	0.0423(9)	0.060(3)
C(29)	0.1587(10)	0.8358(10)	-0.0094(9)	0.067(4)
C(30)	0.1229(11)	0.7584(12)	-0.0039(10)	0.078(4)
C(31)	0.1545(12)	0.6632(12)	0.0537(12)	0.086(5)
C(32)	0.2257(11)	0.6415(10)	0.1085(11)	0.077(4)
C(33)	0.6294(10)	1.0395(9)	0.3170(9)	0.061(3)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(34)	0.5278(10)	1.1028(9)	0.3240(9)	0.071(4)
C(35)	0.6651(12)	0.9971(11)	0.4122(10)	0.082(5)
C(36)	0.6940(11)	1.1090(10)	0.2471(11)	0.079(4)
C(37)	0.7695(9)	0.8744(8)	0.2474(9)	0.053(3)
C(38)	0.8277(10)	0.8156(10)	0.3177(11)	0.073(4)
C(39)	0.9235(12)	0.7749(11)	0.2938(13)	0.088(5)
C(40)	0.9642(10)	0.7937(11)	0.2010(12)	0.077(4)
C(41)	0.9076(10)	0.8518(10)	0.1319(11)	0.071(4)
C(42)	0.8104(9)	0.8901(9)	0.1579(9)	0.061(3)
C(43)	0.5901(10)	0.8185(9)	0.3724(8)	0.058(3)
C(44)	0.5057(12)	0.8315(11)	0.4330(11)	0.077(4)
C(45)	0.4740(13)	0.7516(15)	0.5021(11)	0.092(5)
C(46)	0.5208(14)	0.6541(13)	0.5129(12)	0.090(5)
C(47)	0.5999(14)	0.6379(12)	0.4544(12)	0.090(5)
C(48)	0.6340(11)	0.7192(9)	0.3853(9)	0.067(4)

5.2.8 [Pb₆(PSiPr₃)₆] (8)

Verbindung **8** kristallisiert aus Ether in Form von schwarzen Kristallen.

Formel	C ₅₄ H ₁₂₆ P ₆ Si ₆ Pb ₆
Molekulargewicht [g/mol]	2373.03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 1364.5(3)$ pm $b = 2292.4(5)$ pm $c = 2301.0(5)$ pm $\alpha = 118.72(3)^\circ$; $\beta = 97.98(3)^\circ$; $\gamma = 91.34(3)^\circ$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	6217(2)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.901
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	12.373
Messbereich $2\theta [^\circ]$	3–45
Zahl der Reflexe	24744
Unabhängige Reflexe	15231 (R(int) = 0.1073)
Verfeinerte Parameter	923
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0678
$WR2$ (alle Reflexe)	0.1695
Restelektronendichte (max/min)	3.202/–4.051

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **8**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Pb(1)	1.1323(1)	0.6408(1)	0.0556(1)	0.0405(2)
Pb(2)	0.8776(1)	0.5773(1)	-0.0677(1)	0.0413(2)
Pb(3)	0.8061(1)	0.5399(1)	0.0725(1)	0.0411(2)
Pb(4)	0.6590(1)	0.2543(1)	0.2713(1)	0.0398(2)
Pb(5)	0.6660(1)	0.0319(1)	0.2721(1)	0.0426(2)
Pb(6)	0.6714(1)	0.2508(1)	0.4934(1)	0.0418(2)
Pb(7)	0.4796(1)	0.0882(1)	0.3996(1)	0.0444(2)
Pb(8)	0.4690(1)	0.3105(1)	0.3988(1)	0.0406(2)
Pb(9)	0.4636(1)	0.0904(1)	0.1762(1)	0.0393(2)
P(1)	1.0687(3)	0.5489(2)	-0.0806(2)	0.0400(12)
P(2)	0.9386(3)	0.6306(2)	0.0703(2)	0.0381(11)
P(3)	0.8031(3)	0.4664(2)	-0.0651(2)	0.0369(11)
P(4)	0.6655(3)	0.1201(2)	0.2243(2)	0.0371(11)
P(5)	0.6724(3)	0.3024(2)	0.4078(2)	0.0390(12)
P(6)	0.6822(4)	0.1167(2)	0.4078(2)	0.0430(12)
P(7)	0.4684(3)	0.2213(2)	0.4456(2)	0.0389(11)
P(8)	0.4588(3)	0.2241(2)	0.2635(2)	0.0354(11)
P(9)	0.4638(4)	0.0418(2)	0.2637(2)	0.0419(12)
Si(1)	1.1040(4)	0.5708(3)	-0.1626(2)	0.0432(13)
Si(2)	0.9075(4)	0.7368(3)	0.1421(3)	0.0472(13)
Si(3)	0.6467(4)	0.4305(3)	-0.1280(2)	0.0393(12)
Si(4)	0.7686(4)	0.0813(3)	0.1466(3)	0.0517(15)
Si(5)	0.7680(4)	0.4030(3)	0.4616(2)	0.0458(14)
Si(6)	0.7915(5)	0.0825(3)	0.4671(3)	0.0582(16)
Si(7)	0.3695(4)	0.2540(3)	0.5257(2)	0.0458(13)
Si(8)	0.3505(4)	0.2606(3)	0.2072(2)	0.0401(12)
Si(9)	0.3708(4)	-0.0595(2)	0.2140(2)	0.0442(13)
C(1)	1.0310(17)	0.6380(15)	-0.1623(13)	0.076(8)
C(2)	1.035(3)	0.6491(17)	-0.2238(16)	0.120(12)
C(3)	1.045(3)	0.7044(17)	-0.1008(17)	0.129(14)
C(4)	1.0615(18)	0.4928(14)	-0.2474(12)	0.076(7)
C(5)	0.9540(19)	0.4673(16)	-0.2591(13)	0.109(12)
C(6)	1.120(2)	0.4370(16)	-0.2602(14)	0.107(10)
C(7)	1.2415(14)	0.5925(11)	-0.1510(9)	0.053(6)
C(8)	1.2791(19)	0.5886(16)	-0.2136(12)	0.095(10)
C(9)	1.2867(18)	0.6596(14)	-0.0874(12)	0.096(10)
C(10)	0.972(4)	0.7553(17)	0.2338(14)	0.135(14)
C(11)	0.924(4)	0.705(3)	0.250(2)	0.20(2)
C(12)	1.070(3)	0.753(3)	0.2424(18)	0.24(4)
C(13)	0.971(2)	0.7999(12)	0.1273(16)	0.108(12)
C(14)	0.949(4)	0.7911(15)	0.0588(15)	0.17(2)
C(15)	0.959(3)	0.8698(16)	0.1725(17)	0.137(14)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(16)	0.7697(17)	0.7389(13)	0.1404(14)	0.086(8)
C(17)	0.741(2)	0.798(2)	0.2052(16)	0.24(3)
C(18)	0.715(2)	0.7345(16)	0.0765(13)	0.108(11)
C(19)	0.5562(14)	0.5008(11)	-0.0980(11)	0.056(6)
C(20)	0.602(2)	0.5706(15)	-0.0727(13)	0.112(12)
C(21)	0.4651(18)	0.4799(13)	-0.1555(14)	0.087(8)
C(22)	0.5951(15)	0.3565(10)	-0.1196(9)	0.057(6)
C(23)	0.5772(19)	0.3740(12)	-0.0497(10)	0.080(8)
C(24)	0.5040(16)	0.3131(12)	-0.1722(13)	0.079(8)
C(25)	0.6555(14)	0.3981(11)	-0.2223(8)	0.054(6)
C(26)	0.7256(17)	0.3415(12)	-0.2432(10)	0.071(7)
C(27)	0.6907(18)	0.4507(11)	-0.2358(11)	0.068(6)
C(28)	0.751(2)	-0.0162(10)	0.0972(11)	0.076(8)
C(29)	0.641(2)	-0.0483(15)	0.0562(13)	0.124(14)
C(30)	0.824(2)	-0.0456(13)	0.0496(15)	0.107(11)
C(31)	0.745(2)	0.1224(14)	0.0905(12)	0.087(9)
C(32)	0.644(2)	0.103(2)	0.0432(14)	0.137(15)
C(33)	0.828(3)	0.1168(18)	0.0507(16)	0.146(16)
C(34)	0.9024(18)	0.1090(13)	0.1967(12)	0.090(10)
C(35)	0.928(2)	0.0772(16)	0.2458(15)	0.105(10)
C(36)	0.9217(19)	0.1858(15)	0.2450(19)	0.139(16)
C(37)	0.7450(19)	0.4588(13)	0.5512(10)	0.086(9)
C(38)	0.820(2)	0.5207(15)	0.5937(12)	0.117(13)
C(39)	0.635(2)	0.4815(16)	0.5587(15)	0.128(14)
C(40)	0.7488(17)	0.4443(11)	0.4071(11)	0.063(6)
C(41)	0.643(2)	0.4677(16)	0.3988(18)	0.129(14)
C(42)	0.835(2)	0.4985(15)	0.4248(17)	0.126(14)
C(43)	0.9051(18)	0.3859(13)	0.4663(11)	0.077(8)
C(44)	0.937(2)	0.3631(17)	0.5178(17)	0.127(13)
C(45)	0.9349(18)	0.3410(18)	0.3961(13)	0.106(11)
C(46)	0.747(4)	0.076(3)	0.537(2)	0.180(18)
C(47)	0.659(4)	0.106(2)	0.564(2)	0.182(18)
C(48)	0.669(5)	0.009(3)	0.498(3)	0.26(3)
C(49)	0.898(3)	0.153(2)	0.519(2)	0.150(15)
C(50)	0.967(7)	0.154(5)	0.563(4)	0.46(7)
C(51)	0.943(4)	0.183(3)	0.475(3)	0.24(3)
C(52)	0.845(2)	0.0014(16)	0.4098(14)	0.100(9)
C(53)	0.774(5)	-0.050(3)	0.379(3)	0.27(3)
C(54)	0.916(3)	0.0161(17)	0.3716(15)	0.120(11)
C(55)	0.3980(17)	0.2117(11)	0.5787(10)	0.066(7)
C(56)	0.506(2)	0.2330(14)	0.6204(14)	0.104(10)
C(57)	0.324(2)	0.2164(14)	0.6222(14)	0.105(11)
C(58)	0.2347(15)	0.2258(14)	0.4804(12)	0.075(8)
C(59)	0.213(2)	0.1480(18)	0.4406(17)	0.19(3)
C(60)	0.2000(19)	0.259(2)	0.4405(17)	0.16(2)
C(61)	0.3865(18)	0.3485(11)	0.5790(10)	0.061(6)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(62)	0.318(3)	0.3766(14)	0.6312(16)	0.151(18)
C(63)	0.494(2)	0.3785(13)	0.6120(12)	0.100(10)
C(64)	0.2189(17)	0.2326(12)	0.2077(12)	0.082(8)
C(65)	0.1977(18)	0.1574(11)	0.1720(16)	0.098(10)
C(66)	0.2016(17)	0.2607(16)	0.2794(14)	0.105(11)
C(67)	0.3620(14)	0.3577(9)	0.2543(9)	0.045(5)
C(68)	0.2737(17)	0.3834(12)	0.2326(11)	0.069(7)
C(69)	0.4588(18)	0.3890(11)	0.2484(12)	0.075(7)
C(70)	0.3654(16)	0.2209(9)	0.1155(9)	0.053(5)
C(71)	0.284(3)	0.2391(17)	0.0738(12)	0.114(11)
C(72)	0.475(2)	0.2321(14)	0.1049(11)	0.093(9)
C(73)	0.2353(17)	-0.0445(11)	0.2073(9)	0.063(6)
C(74)	0.2045(18)	-0.0160(12)	0.1592(14)	0.089(9)
C(75)	0.2017(19)	-0.0010(14)	0.2736(14)	0.099(10)
C(76)	0.3943(16)	-0.0964(10)	0.2721(10)	0.057(6)
C(77)	0.5060(16)	-0.1017(11)	0.2948(11)	0.062(6)
C(78)	0.334(2)	-0.1675(12)	0.2422(11)	0.093(10)
C(79)	0.3960(18)	-0.1157(10)	0.1268(9)	0.062(6)
C(80)	0.502(2)	-0.1421(13)	0.1222(14)	0.097(9)
C(81)	0.3116(19)	-0.1754(9)	0.0796(10)	0.071(7)

5.2.9 [Sb₄(PSiMe₂Thex)₄] (9)

Verbindung **9** kristallisiert aus Ether/Toluol-Gemisch in Form von rechteckigen orangen Kristallen.

Formel	C ₃₂ H ₇₆ P ₄ Si ₄ Sb ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1184.2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	220
Zelldimensionen	<i>a</i> = 1881.7(3) pm <i>b</i> = 1881.7(3) pm <i>c</i> = 698.8(1) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	2474.3(7)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.589
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.407
Messbereich 2 θ [°]	3–46
Zahl der Reflexe	3571
Unabhängige Reflexe	1697 (<i>R</i> _{int} = 0.0304)
Verfeinerte Parameter	100
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0351
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0962
Restelektronendichte (max/min)	0.664/–0.461
CCDC-Nummer	242997

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **9**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sb(1)	0.2857(1)	0.3177(1)	0.0115(1)	0.0598(2)
P(1)	0.3839(1)	0.2669(1)	0.2084(3)	0.0570(4)
Si(1)	0.4441(1)	0.3632(1)	0.3248(3)	0.0644(5)
C(1)	0.4167(5)	0.3868(4)	0.5698(13)	0.092(2)
C(2)	0.4276(4)	0.4434(4)	0.1736(12)	0.089(2)
C(3)	0.5416(4)	0.3408(5)	0.2942(18)	0.127(4)
C(4)	0.5573(6)	0.3425(8)	0.0523(16)	0.156(5)
C(5)	0.5863(4)	0.3978(5)	0.4014(19)	0.122(3)
C(6)	0.5655(5)	0.2703(6)	0.3081(19)	0.142(4)
C(7)	0.5426(6)	0.2562(7)	0.5320(16)	0.138(4)
C(8)	0.6471(5)	0.2578(6)	0.2789(18)	0.131(4)

5.2.10 [Sb₄(AsSiPr₃)₄] (10)

Verbindung **10** kristallisiert aus Ether in Form von stäbchenförmigen roten Kristallen.

Formel	C ₃₆ H ₈₄ As ₄ Si ₄ Sb ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1416.1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	<i>a</i> = 2691.7(5) pm <i>b</i> = 1620.5(3) pm <i>c</i> = 2655.6(5) pm $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 110.27(3)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	10866(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.723
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.496
Messbereich 2 θ [°]	3–48
Zahl der Reflexe	15734
Unabhängige Reflexe	7299 (<i>R</i> _{int} = 0.0476)
Verfeinerte Parameter	422
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0598
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1796
Restelektronendichte (max/min)	2.539/–1.233
CCDC-Nummer	242995

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **10**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sb(1)	0.0135(1)	0.8987(1)	0.2019(1)	0.0539(2)
Sb(2)	0.0554(1)	0.6849(1)	0.2824(1)	0.0491(2)
Sb(3)	-0.0510(1)	1.4101(1)	0.2568(1)	0.0573(3)
Sb(4)	0.0260(1)	1.1957(1)	0.3074(1)	0.0528(2)
As(1)	0.0953(1)	0.8028(1)	0.2416(1)	0.0508(3)
As(2)	0.0455(1)	0.7824(1)	0.3568(1)	0.0493(3)
As(3)	-0.0184(1)	1.3159(1)	0.3414(1)	0.0546(3)
As(4)	0.1032(1)	1.2898(1)	0.3042(1)	0.0499(3)
Si(1)	0.1205(1)	0.7469(2)	0.1704(1)	0.0537(8)
Si(2)	0.1294(1)	0.8439(2)	0.4057(1)	0.0542(9)
Si(3)	-0.0951(1)	1.2637(3)	0.3568(2)	0.0643(10)
Si(4)	0.1482(1)	1.3437(2)	0.3926(1)	0.0471(8)
C(1)	0.1373(6)	0.8374(9)	0.1362(6)	0.073(4)
C(2)	0.1740(8)	0.9011(10)	0.1759(9)	0.100(6)
C(3)	0.0898(8)	0.8838(11)	0.0973(8)	0.099(6)
C(4)	0.0719(5)	0.6808(10)	0.1180(6)	0.069(4)
C(5)	0.0939(7)	0.6486(11)	0.0758(7)	0.087(5)
C(6)	0.0477(6)	0.6074(9)	0.1388(7)	0.082(5)
C(7)	0.1845(5)	0.6905(8)	0.2089(6)	0.062(3)
C(8)	0.2232(6)	0.6804(11)	0.1803(8)	0.093(5)
C(9)	0.1766(6)	0.6097(10)	0.2340(8)	0.094(6)
C(10)	0.1796(5)	0.7565(8)	0.4332(6)	0.070(4)
C(11)	0.1990(6)	0.7165(10)	0.3923(8)	0.101(7)
C(12)	0.1593(7)	0.6930(10)	0.4647(8)	0.098(6)
C(13)	0.1134(7)	0.8906(8)	0.4635(5)	0.076(5)
C(14)	0.1622(8)	0.9152(13)	0.5116(8)	0.124(9)
C(15)	0.0740(9)	0.9622(12)	0.4493(8)	0.123(9)
C(16)	0.1605(5)	0.9184(8)	0.3708(6)	0.063(3)
C(17)	0.2149(6)	0.9483(9)	0.4075(7)	0.089(6)
C(18)	0.1277(5)	0.9916(9)	0.3444(6)	0.074(4)
C(19)	-0.1359(6)	1.1806(9)	0.3112(6)	0.072(4)
C(20)	-0.1083(7)	1.1102(8)	0.2934(7)	0.081(5)
C(21)	-0.1770(6)	1.1454(10)	0.3342(7)	0.088(5)
C(22)	-0.1398(10)	1.3530(15)	0.3549(11)	0.130(7)
C(23)	-0.1805(9)	1.3724(14)	0.2974(10)	0.120(7)
C(24A)	-0.1639(19)	1.366(3)	0.390(2)	0.121(14)
C(24B)	-0.1186(19)	1.422(3)	0.387(2)	0.126(14)
C(25)	-0.0653(7)	1.2208(15)	0.4283(7)	0.111(7)
C(26)	-0.0339(7)	1.1433(14)	0.4335(8)	0.111(7)
C(27)	-0.0343(10)	1.286(2)	0.4679(8)	0.174(13)
C(28)	0.1110(5)	1.4156(7)	0.4242(5)	0.056(3)
C(29)	0.0846(6)	1.4881(8)	0.3904(6)	0.081(5)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(30)	0.1476(6)	1.4474(8)	0.4798(5)	0.070(4)
C(31)	0.2079(4)	1.3918(7)	0.3815(5)	0.051(3)
C(32)	0.1989(5)	1.4765(8)	0.3553(7)	0.077(5)
C(33)	0.2573(5)	1.3950(10)	0.4326(6)	0.073(4)
C(34)	0.1712(4)	1.2507(7)	0.4386(4)	0.050(3)
C(35)	0.1280(5)	1.2088(8)	0.4540(5)	0.068(4)
C(36)	0.2013(6)	1.1887(7)	0.4166(5)	0.067(4)

5.2.11 [Sb₂(PSiPh₂*t*Bu)₄] (11)

Verbindung **11** kristallisiert aus Heptan in Form von gelben Kristallen.

Formel	C ₆₄ H ₇₆ P ₄ Si ₄ Sb ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1325.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 1391.8(3)$ pm $b = 1414.0(3)$ pm $c = 2133.2(4)$ pm $\alpha = 106.25(3)^\circ$; $\beta = 92.17(3)^\circ$; $\gamma = 118.74(3)^\circ$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	3459.0(12)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.272
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.977
Messbereich $2\theta [^\circ]$	3.4-52
Zahl der Reflexe	12686
Unabhängige Reflexe	9753 ($R_{\text{int}} = 0.0525$)
Verfeinerte Parameter	667
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0536
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1565
Restelektronendichte (max/min)	1.266/−0.973
CCDC-Nummer	242996

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **11**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sb(1)	0.6449(1)	1.0036(1)	0.2479(1)	0.04583(13)
Sb(2)	0.4700(1)	0.8990(1)	0.1395(1)	0.04520(13)
P(1)	0.5918(1)	1.1507(1)	0.3060(1)	0.0408(3)
P(2)	0.5532(1)	1.2206(1)	0.2351(1)	0.0389(3)
P(3)	0.4272(1)	1.0604(1)	0.1575(1)	0.0390(3)
P(4)	0.4459(1)	0.8517(2)	0.2465(1)	0.0496(4)
Si(1)	0.7446(1)	1.2819(2)	0.3900(1)	0.0434(4)
Si(2)	0.6840(1)	1.2950(2)	0.1735(1)	0.0404(3)
Si(3)	0.2690(1)	1.0133(1)	0.1991(1)	0.0402(3)
Si(4)	0.4598(1)	0.6917(2)	0.2141(1)	0.0452(4)
C(1)	0.7193(5)	1.2133(7)	0.4594(3)	0.0548(16)
C(2)	0.6315(7)	1.2326(10)	0.4946(4)	0.075(2)
C(3)	0.6774(7)	1.0857(8)	0.4341(4)	0.071(2)
C(4)	0.8329(6)	1.2794(8)	0.5107(3)	0.076(2)
C(5)	0.7417(5)	1.4191(6)	0.4238(3)	0.0500(15)
C(6)	0.8366(6)	1.5209(7)	0.4671(3)	0.0570(16)
C(7)	0.8326(8)	1.6198(9)	0.4961(4)	0.079(2)
C(8)	0.7373(10)	1.6210(10)	0.4845(4)	0.092(3)
C(9)	0.6384(8)	1.5175(10)	0.4415(4)	0.082(3)
C(10)	0.6429(6)	1.4217(7)	0.4128(3)	0.0615(19)
C(11)	0.9122(5)	1.2263(7)	0.3547(3)	0.0546(16)
C(12)	0.8831(4)	1.3115(6)	0.3660(3)	0.0460(13)
C(13)	0.9574(5)	1.4145(6)	0.3575(3)	0.0514(15)
C(14)	1.0581(5)	1.4330(7)	0.3380(4)	0.0618(18)
C(15)	1.0846(6)	1.3478(8)	0.3269(4)	0.069(2)
C(16)	1.0119(6)	1.2441(8)	0.3346(4)	0.067(2)
C(17)	0.6273(5)	1.3338(6)	0.1065(3)	0.0465(13)
C(18)	0.7162(5)	1.3722(7)	0.0648(4)	0.0631(19)
C(19)	0.5161(5)	1.2355(7)	0.0587(3)	0.0553(17)
C(20)	0.6127(7)	1.4346(8)	0.1416(4)	0.071(2)
C(21)	0.7380(4)	1.1964(6)	0.1373(3)	0.0434(13)
C(22)	0.8247(5)	1.2017(7)	0.1762(3)	0.0551(17)
C(23)	0.8614(7)	1.1248(9)	0.1528(4)	0.073(2)
C(24)	0.8134(7)	1.0430(10)	0.0904(4)	0.078(3)
C(25)	0.7262(6)	1.0363(8)	0.0520(4)	0.068(2)
C(26)	0.6904(5)	1.1108(7)	0.0750(3)	0.0532(16)
C(27)	0.8012(5)	1.4359(6)	0.2325(3)	0.0471(14)
C(28)	0.9124(5)	1.4831(6)	0.2229(3)	0.0541(16)
C(29)	0.9959(6)	1.5933(8)	0.2626(4)	0.068(2)
C(30)	0.9722(6)	1.6585(8)	0.3121(4)	0.075(2)
C(31)	0.8653(7)	1.6152(7)	0.3233(4)	0.069(2)
C(32)	0.7812(6)	1.5055(6)	0.2837(3)	0.0550(16)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(33)	0.2080(5)	1.1012(6)	0.1792(3)	0.0487(14)
C(34)	0.1679(7)	1.0599(8)	0.1039(4)	0.071(2)
C(35)	0.1065(7)	1.0757(10)	0.2122(5)	0.079(3)
C(36)	0.2909(7)	1.2300(8)	0.2027(4)	0.074(2)
C(37)	0.2866(4)	1.0350(6)	0.2912(3)	0.0465(14)
C(38)	0.3294(5)	1.1414(7)	0.3393(3)	0.0569(16)
C(39)	0.3466(7)	1.1586(9)	0.4068(4)	0.072(2)
C(40)	0.3201(7)	1.0661(10)	0.4276(4)	0.077(3)
C(41)	0.2791(6)	0.9598(9)	0.3812(4)	0.074(2)
C(42)	0.2619(5)	0.9430(7)	0.3131(3)	0.0540(16)
C(43)	0.1658(4)	0.8589(5)	0.1486(3)	0.0428(12)
C(44)	0.1750(4)	0.8073(6)	0.0845(3)	0.0494(14)
C(45)	0.0929(5)	0.6970(7)	0.0440(3)	0.0569(16)
C(46)	-0.0023(5)	0.6358(6)	0.0674(3)	0.0575(17)
C(47)	-0.0135(5)	0.6850(6)	0.1306(3)	0.0563(17)
C(48)	0.0689(5)	0.7937(6)	0.1709(3)	0.0506(15)
C(49)	0.4753(6)	0.6585(7)	0.2945(3)	0.0550(15)
C(50)	0.5656(7)	0.7691(8)	0.3522(4)	0.077(2)
C(51)	0.5067(8)	0.5652(9)	0.2824(4)	0.077(2)
C(52)	0.3631(7)	0.6190(9)	0.3170(4)	0.080(2)
C(53)	0.3247(5)	0.5658(6)	0.1573(3)	0.0503(15)
C(54)	0.3172(6)	0.4614(7)	0.1261(3)	0.0609(18)
C(55)	0.2151(7)	0.3626(8)	0.0890(4)	0.072(2)
C(56)	0.1197(6)	0.3698(9)	0.0846(4)	0.080(3)
C(57)	0.1254(6)	0.4726(9)	0.1135(4)	0.071(2)
C(58)	0.2274(5)	0.5730(7)	0.1498(4)	0.0608(18)
C(59)	0.5748(5)	0.7046(6)	0.1667(3)	0.0514(15)
C(60)	0.5514(6)	0.6654(8)	0.0970(4)	0.0614(19)
C(61)	0.6344(7)	0.6732(9)	0.0602(4)	0.072(2)
C(62)	0.7425(7)	0.7224(10)	0.0928(5)	0.080(3)
C(63)	0.7690(6)	0.7647(10)	0.1612(5)	0.080(3)
C(64)	0.6849(5)	0.7550(8)	0.1980(4)	0.0636(19)

5.2.12 [Bi₂(PSiPh₂tBu)₄] (12)

Verbindung **12** kristallisiert aus Heptan in Form von roten Kristallen.

Formel	C ₆₄ H ₇₆ P ₄ Si ₄ Bi ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1499.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	$a = 1400.3(3)$ pm $b = 1424.9(3)$ pm $c = 2157.2(4)$ pm $\alpha = 106.36(3)^\circ$; $\beta = 92.13(3)^\circ$; $\gamma = 118.87(3)^\circ$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	3539.0(12)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.407
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.158
Messbereich $2\theta [^\circ]$	2-45
Zahl der Reflexe	17445
Unabhängige Reflexe	8825 ($R_{\text{int}} = 0.0797$)
Verfeinerte Parameter	667
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0739
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1531
Restelektronendichte (max/min)	1.922/−2.908

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **12**.

Atom	x	Y	z	U_{eq} bzw. U_{iso}
Bi(1)	0.6549(1)	0.5022(1)	0.2465(1)	0.0583(3)
Bi(2)	0.4643(1)	0.3880(1)	0.1353(1)	0.0571(3)
P(1)	0.5914(4)	0.6480(5)	0.3052(3)	0.0545(16)
P(2)	0.5525(4)	0.7186(5)	0.2351(2)	0.0479(14)
P(3)	0.4249(4)	0.5605(5)	0.1561(2)	0.0491(14)
P(4)	0.4475(5)	0.3466(5)	0.2501(3)	0.0582(16)
Si(1)	0.7426(5)	0.7818(5)	0.3894(3)	0.0536(16)
Si(2)	0.6825(4)	0.7924(5)	0.1724(3)	0.0512(16)
Si(3)	0.2681(4)	0.5113(5)	0.1982(3)	0.0497(15)
Si(4)	0.4597(5)	0.1870(5)	0.2161(3)	0.0565(16)
C(1)	0.8846(16)	0.8108(19)	0.3676(9)	0.054(6)
C(2)	0.954(2)	0.905(2)	0.3581(9)	0.081(8)
C(3)	1.0606(18)	0.929(2)	0.3384(10)	0.080(8)
C(4)	1.087(2)	0.839(3)	0.3258(9)	0.091(9)
C(5)	1.014(2)	0.742(2)	0.3350(10)	0.070(7)
C(6)	0.9173(18)	0.7312(19)	0.3562(10)	0.060(6)
C(7)	0.7383(18)	0.9174(19)	0.4230(10)	0.065(6)
C(8)	0.8333(18)	1.021(2)	0.4657(10)	0.070(7)
C(9)	0.818(3)	1.118(3)	0.4965(12)	0.103(10)
C(10)	0.731(3)	1.123(3)	0.4843(15)	0.106(11)
C(11)	0.645(3)	1.027(3)	0.4440(14)	0.116(12)
C(12)	0.640(2)	0.922(2)	0.4142(11)	0.083(8)
C(13)	0.7129(16)	0.7130(19)	0.4616(10)	0.055(6)
C(14)	0.629(2)	0.721(3)	0.4917(11)	0.121(11)
C(15)	0.665(2)	0.581(2)	0.4363(11)	0.118(10)
C(16)	0.8141(19)	0.761(2)	0.5120(11)	0.099(9)
C(17)	0.8006(16)	0.9365(19)	0.2323(10)	0.054(6)
C(18)	0.7783(18)	1.0029(19)	0.2837(10)	0.062(6)
C(19)	0.864(2)	1.120(2)	0.3268(12)	0.078(8)
C(20)	0.970(2)	1.162(2)	0.3141(11)	0.082(8)
C(21)	1.003(2)	1.098(2)	0.2584(14)	0.105(9)
C(22)	0.9096(17)	0.9850(18)	0.2231(10)	0.060(6)
C(23)	0.7338(17)	0.697(2)	0.1366(10)	0.072(7)
C(24)	0.8305(17)	0.698(2)	0.1760(10)	0.070(7)
C(25)	0.867(2)	0.629(2)	0.1538(13)	0.093(9)
C(26)	0.8162(19)	0.542(2)	0.0901(11)	0.076(7)
C(27)	0.729(2)	0.530(2)	0.0503(12)	0.084(8)
C(28)	0.6877(19)	0.606(2)	0.0766(11)	0.086(8)
C(29)	0.6284(16)	0.8388(19)	0.1087(10)	0.054(6)
C(30)	0.7195(18)	0.883(2)	0.0649(10)	0.100(8)
C(31)	0.6136(17)	0.936(2)	0.1378(10)	0.071(7)
C(32)	0.5148(19)	0.741(2)	0.0598(11)	0.081(8)

Atom	x	y	z	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(33)	0.1628(14)	0.3546(15)	0.1505(10)	0.042(5)
C(34)	0.1700(15)	0.3064(18)	0.0867(10)	0.054(6)
C(35)	0.0910(18)	0.198(2)	0.0479(10)	0.058(6)
C(36)	-0.0015(18)	0.1356(19)	0.0679(10)	0.058(6)
C(37)	-0.0147(16)	0.1788(19)	0.1286(12)	0.066(6)
C(38)	0.0699(17)	0.2909(18)	0.1722(10)	0.056(6)
C(39)	0.2876(16)	0.5287(19)	0.2918(9)	0.054(6)
C(40)	0.3210(18)	0.630(2)	0.3392(11)	0.073(7)
C(41)	0.3373(18)	0.649(2)	0.4088(9)	0.072(7)
C(42)	0.3047(19)	0.537(3)	0.4205(13)	0.118(13)
C(43)	0.2725(19)	0.434(2)	0.3756(10)	0.080(8)
C(44)	0.2683(16)	0.434(2)	0.3138(10)	0.072(7)
C(45)	0.2031(17)	0.6005(18)	0.1799(9)	0.062(6)
C(46)	0.0907(17)	0.564(2)	0.2120(11)	0.085(8)
C(47)	0.1636(19)	0.558(2)	0.1031(10)	0.083(8)
C(48)	0.288(2)	0.7278(19)	0.1981(12)	0.099(9)
C(49)	0.5764(18)	0.1969(18)	0.1659(10)	0.056(6)
C(50)	0.6836(15)	0.247(2)	0.2018(11)	0.062(7)
C(51)	0.757(2)	0.253(2)	0.1665(12)	0.079(7)
C(52)	0.735(2)	0.212(2)	0.0978(14)	0.091(8)
C(53)	0.622(2)	0.161(2)	0.0661(12)	0.067(6)
C(54)	0.551(2)	0.154(2)	0.1006(12)	0.069(7)
C(55)	0.3214(18)	0.0658(18)	0.1615(9)	0.048(5)
C(56)	0.2356(16)	0.075(2)	0.1499(11)	0.086(8)
C(57)	0.131(2)	-0.017(3)	0.1199(15)	0.126(10)
C(58)	0.124(2)	-0.119(3)	0.0903(12)	0.102(9)
C(59)	0.218(2)	-0.132(2)	0.0935(11)	0.085(8)
C(60)	0.3117(18)	-0.038(2)	0.1289(9)	0.076(7)
C(61)	0.475(2)	0.152(2)	0.2960(10)	0.068(7)
C(62)	0.3638(19)	0.115(2)	0.3211(11)	0.090(9)
C(63)	0.503(2)	0.057(2)	0.2806(11)	0.098(9)
C(64)	0.570(2)	0.268(2)	0.3550(11)	0.098(9)

5.2.13 [Bi₃{P(SiPr₃)₂}]₃ (13)

Verbindung **13** kristallisiert aus Ether in Form von schwarzen Kristallen.

Formel	C ₅₄ H ₁₂₆ P ₃ Si ₆ Bi ₃
Molekulargewicht [g/mol]	1663.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	200
Zelldimensionen	<i>a</i> = 2041.9(4) pm <i>b</i> = 1481.5(3) pm <i>c</i> = 2553.7(5) pm $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 108.65(3)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	7319(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.504
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.388
Messbereich 2 θ [°]	3–48
Zahl der Reflexe	19711
Unabhängige Reflexe	9652 (<i>R</i> _{int} = 0.0792)
Verfeinerte Parameter	588
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0466
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1256
Restelektronendichte (max/min)	1.730/–2.089

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in **13**.

Atom	x	Y	z	U_{eq} bzw. U_{iso}
Bi(1)	0.3036(1)	0.1068(1)	0.1481(1)	0.04649(11)
Bi(2)	0.4433(1)	0.1008(1)	0.2395(1)	0.04921(12)
Bi(3)	0.4366(1)	0.1548(1)	0.1252(1)	0.04960(12)
P(1)	0.2795(1)	-0.0555(1)	0.1024(1)	0.0451(5)
P(2)	0.4839(1)	-0.0693(2)	0.2501(1)	0.0479(5)
P(3)	0.4262(1)	0.3269(2)	0.1512(1)	0.0506(5)
Si(1)	0.2192(1)	-0.0227(2)	0.0125(1)	0.0593(6)
Si(2)	0.2095(1)	-0.1259(2)	0.1448(1)	0.0462(5)
Si(3)	0.5200(1)	-0.0779(2)	0.3443(1)	0.0559(6)
Si(4)	0.5630(1)	-0.0842(2)	0.2043(1)	0.0585(6)
Si(5)	0.5373(1)	0.3761(2)	0.1917(1)	0.0543(5)
Si(6)	0.3718(1)	0.3930(2)	0.0677(1)	0.0627(7)
C(1)	0.2759(6)	0.0614(8)	-0.0103(3)	0.072(3)
C(2)	0.3459(7)	0.0260(9)	-0.0059(4)	0.083(3)
C(3)	0.2397(8)	0.1076(10)	-0.0662(4)	0.109(5)
C(4)	0.1302(6)	0.0250(9)	0.0026(5)	0.087(4)
C(5)	0.1296(7)	0.1244(10)	0.0193(5)	0.098(4)
C(6)	0.0734(7)	0.0090(12)	-0.0533(6)	0.135(7)
C(7)	0.2098(7)	-0.1325(8)	-0.0268(3)	0.080(3)
C(8)	0.2746(7)	-0.1970(9)	-0.0073(5)	0.092(4)
C(9)	0.1895(10)	-0.1207(11)	-0.0909(4)	0.121(6)
C(10)	0.1620(5)	-0.0530(7)	0.1819(3)	0.061(2)
C(11)	0.2071(6)	-0.0081(8)	0.2364(4)	0.072(3)
C(12)	0.1151(6)	0.0204(9)	0.1458(5)	0.086(3)
C(13)	0.1400(5)	-0.1972(7)	0.0919(4)	0.063(2)
C(14)	0.1678(6)	-0.2836(7)	0.0751(4)	0.076(3)
C(15)	0.0770(6)	-0.2188(10)	0.1084(5)	0.093(4)
C(16)	0.2717(5)	-0.1984(6)	0.1995(3)	0.060(2)
C(17)	0.3174(5)	-0.2614(8)	0.1802(4)	0.069(3)
C(18)	0.2370(7)	-0.2491(8)	0.2361(4)	0.083(3)
C(19)	0.5278(7)	-0.2023(9)	0.3615(4)	0.083(3)
C(20)	0.4872(9)	-0.2648(9)	0.3196(5)	0.110(5)
C(21)	0.5232(8)	-0.2261(10)	0.4193(5)	0.108(5)
C(22)	0.4514(6)	-0.0164(9)	0.3648(3)	0.078(3)
C(23)	0.4587(8)	-0.0148(11)	0.4275(4)	0.110(5)
C(24)	0.3779(7)	-0.0536(18)	0.3363(5)	0.150(9)
C(25)	0.6072(6)	-0.0194(9)	0.3802(5)	0.091(4)
C(26)	0.6004(8)	0.0793(10)	0.3854(5)	0.110(5)
C(27)	0.6470(9)	-0.0632(13)	0.4362(7)	0.151(8)
C(28)	0.6114(6)	-0.1937(9)	0.2262(5)	0.082(3)
C(29)	0.6456(8)	-0.2314(10)	0.1847(6)	0.103(4)
C(30)	0.6665(7)	-0.1906(11)	0.2826(5)	0.102(4)

Atom	x	y	z	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(31)	0.6229(5)	0.0156(7)	0.2082(4)	0.065(2)
C(32)	0.6792(6)	-0.0048(10)	0.1812(6)	0.091(3)
C(33)	0.6547(6)	0.0621(8)	0.2633(5)	0.081(3)
C(34)	0.4982(5)	-0.0945(7)	0.1297(4)	0.066(2)
C(35)	0.5285(8)	-0.0667(9)	0.0837(4)	0.091(4)
C(36)	0.4655(7)	-0.1865(9)	0.1210(5)	0.086(3)
C(37)	0.5718(5)	0.3044(8)	0.2573(3)	0.069(3)
C(38)	0.6516(6)	0.3149(8)	0.2865(4)	0.080(3)
C(39)	0.5322(7)	0.3208(8)	0.2983(4)	0.079(3)
C(40)	0.5965(7)	0.3618(9)	0.1479(5)	0.085(3)
C(41)	0.6182(6)	0.2647(9)	0.1423(5)	0.084(3)
C(42)	0.6469(12)	0.4350(16)	0.1491(9)	0.181(10)
C(43)	0.5302(5)	0.4999(7)	0.2089(4)	0.068(3)
C(44)	0.5973(7)	0.5375(8)	0.2517(5)	0.095(4)
C(45)	0.4679(8)	0.5274(9)	0.2275(6)	0.100(4)
C(46)	0.4072(7)	0.5152(11)	0.0627(5)	0.099(4)
C(47A)	0.4695(14)	0.524(2)	0.0514(10)	0.094(7)
C(48A)	0.3488(14)	0.586(2)	0.0309(10)	0.090(7)
C(49)	0.2792(7)	0.4120(9)	0.0611(6)	0.102(4)
C(50)	0.2703(9)	0.4630(17)	0.1120(8)	0.157(9)
C(51)	0.2373(8)	0.3228(15)	0.0537(11)	0.178(10)
C(52)	0.3737(6)	0.3196(9)	0.0078(4)	0.080(3)
C(53)	0.4431(8)	0.2947(10)	0.0044(4)	0.095(4)
C(54)	0.3274(10)	0.3557(14)	-0.0479(6)	0.138(7)
C(47B)	0.387(2)	0.550(3)	-0.0062(14)	0.137(12)
C(48B)	0.401(3)	0.574(5)	0.098(2)	0.19(2)

6 Zusammenfassung

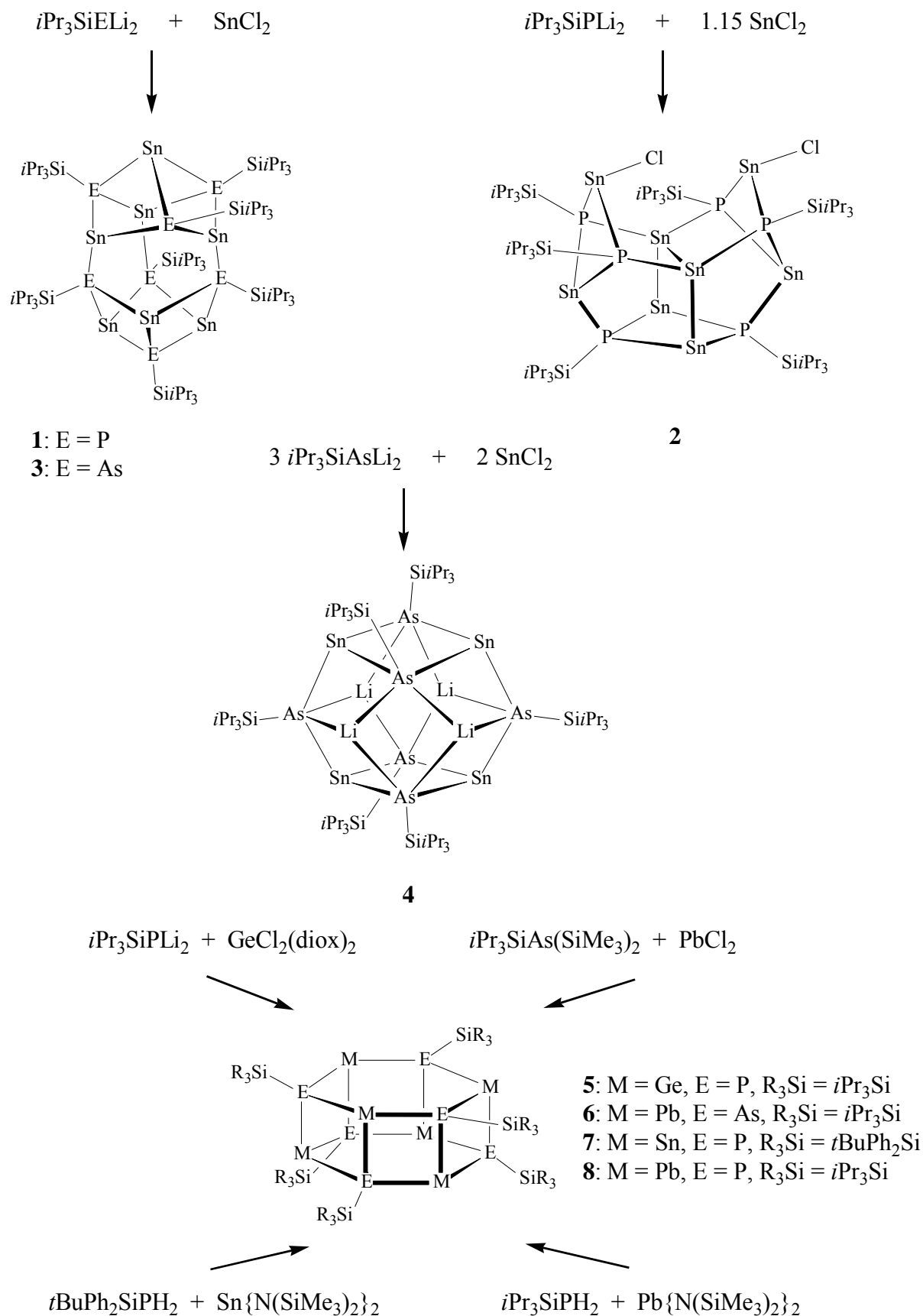
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zu 14/15-Verbindungen durchgeführt. Durch Reaktionen von verschiedenen Silylverbindungen der Elemente Phosphor und Arsen mit den Metalldichloriden $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$, SnCl_2 , PbCl_2 bzw. Metallamiden $\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) wurden neuartige Käfigverbindungen synthetisiert. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in dem Schema 5 zusammengefasst.

Abhängig von dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte ist es möglich unterschiedliche Produkten zu erhalten, die sich in ihren Molekülstrukturen erheblich unterscheiden. Bei exakter Einhaltung einer 1:1-Stöchiometrie zwischen Metalldichlorid bzw. Metallamid und der Pnikogenquelle ($i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$, $i\text{Pr}_3\text{SiEH}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) bzw. $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$) werden je nach Metall hexamere bzw. heptamere Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{MESiR}_3]_n$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R}_3\text{Si} = i\text{Pr}_3\text{Si}, t\text{BuPh}_2\text{Si}$; $n = 6, 7$) isoliert.

Reagiert eine Suspension von SnCl_2 in Et_2O mit $i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) im Verhältnis 1:1, bilden sich die heptameren Spezies $[\text{Sn}_7(\text{ESiPr}_3)_7]$ (**1**: $\text{E} = \text{P}$, **3**: $\text{E} = \text{As}$). Wird hingegen $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ mit $i\text{Pr}_3\text{SiPLi}_2$ umgesetzt, so entsteht nicht wie zunächst erwartet eine heptamere, sondern die hexamere Germanium-Phosphorverbindung $[\text{Ge}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (**5**).

Bei den analogen Reaktionen von lithiierten Phosphanen bzw. Arsanen mit PbCl_2 wird eine Reduktion unter Abscheidung von elementarem Blei beobachtet. Verändert man die Pnikogenquelle, so erhält man bei der Umsetzung von PbCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ die Verbindung $[\text{Pb}_6(\text{AsSiPr}_3)_6]$ (**6**), die wie **5** ein hexagonales Prisma als Strukturmotiv aufweist. Dieses Strukturmotiv wurde auch schon in anderen 14/15-Verbindungen beobachtet und ist auch in manchen 13/15-Verbindungen zu finden. Jedoch stellt **6** die erste bekannte molekulare Verbindung dar, die Bindungen zwischen den Elementen Blei und Arsen enthält.

Entfernt man sich von der Synthesroute, deren Triebkraft die Abspaltung von LiCl oder Me_3SiCl ist, und geht zu Reaktionen über, die unter Hexamethyldisilazanabspaltung verlaufen, gelingt es, durch Umsetzungen von den Metallamiden $\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit R_3SiPH_2 ($\text{R}_3\text{Si} = t\text{BuPh}_2\text{Si}, i\text{Pr}_3\text{Si}$) die Verbindungen $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$ (**7**) und $[\text{Pb}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$ (**8**) darzustellen. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um gleichartig aufgebaute Molekülstrukturen, die wie **5** und **6** ein hexagonalprismatisches Grundgerüst aufweisen.



Schema 5: Synthese der 14/15-Verbindungen **1–8**

Es zeigt sich, dass durch die Verwendung des Synthesprinzips unter Hexamethyldisilazanabspaltung kein Einfluss auf die Gestalt der entstehenden Verbindungen genommen werden kann.

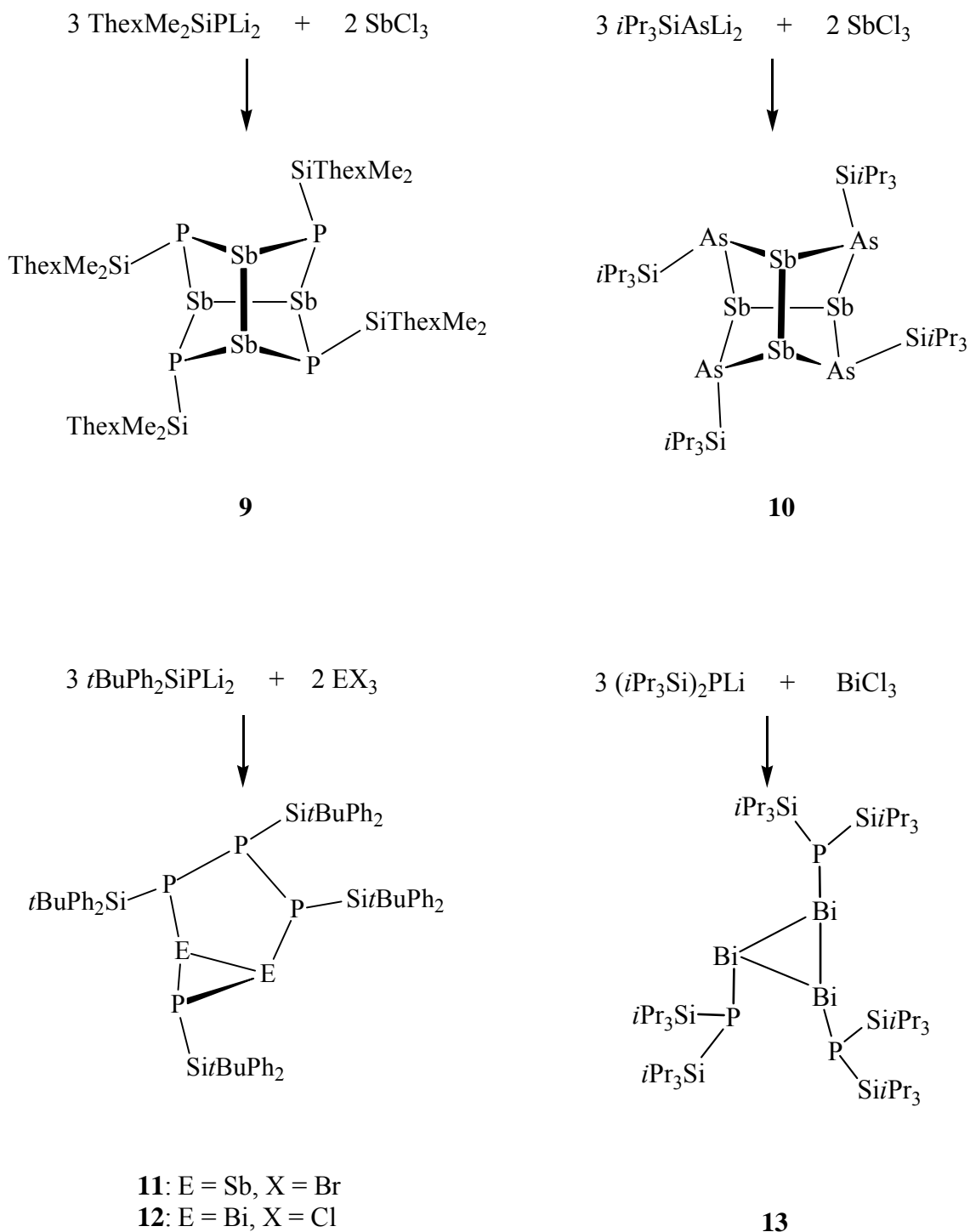
Wird bei den Reaktionen von SnCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) von der 1:1-Stöchiometrie abgewichen, so können weitere Verbindungen mit ungewöhnlichen Molekülstrukturen isoliert werden. Ein leichter Überschuss von SnCl_2 in der Reaktion mit $i\text{Pr}_3\text{SiPLi}_2$ führt zu der gemischtvalenten Zinn–Phosphorverbindung $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**2**), in der neben Sn–P- auch drei Sn–Sn-Bindungen beobachtet werden. Die Umsetzung von SnCl_2 mit $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ im Verhältnis 2:3 führt zu der ternären Käfigverbindung $[\text{Sn}_4(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**4**) mit rhombendodekaedrischer Molekülstruktur.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde versucht, in Anlehnung an die erfolgreiche Synthese von molekularen 14/15-Verbindungen auch 15/15'-Verbindungen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Halogenide SbCl_3 , SbBr_3 und BiCl_3 als Ausgangsverbindungen verwendet und mit R_3SiELi_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R}_3\text{Si} = \text{ThexMe}_2\text{Si}, i\text{Pr}_3\text{Si}, t\text{BuPh}_2\text{Si}$) sowie mit $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{PLi}$ zur Reaktion gebracht. Eine Übersicht der erzielten Ergebnisse ist in Schema 6 zusammengestellt.

Binäre Antimon–Phosphor- und Antimon–Arsen-Käfigverbindungen wurden durch LiCl-Abspaltung ausgehend von SbCl_3 dargestellt. Dazu wurde dieses mit $\text{ThexMe}_2\text{SiPLi}_2$ bzw. $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ umgesetzt. Bei diesen Reaktionen kommt es neben der Abspaltung von LiCl auch zu Redoxprozessen, die zu Sb–Sb-Bindungen in den Produkten führen. Das Schweratomgerüst der resultierenden Verbindungen $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$ (**9**) und $[\text{Sb}_4(\text{AsSi}i\text{Pr}_3)_4]$ (**10**) besteht aus einem Sb_4E_4 -Käfig ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), der der Molekülstruktur des Realgars As_4S_4 entspricht. **10** ist das erste Beispiel einer Käfigverbindung der Elementkombination Sb/As.

Die Umsetzungen von SbBr_3 bzw. BiCl_3 mit $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ liefern die isostrukturellen Verbindungen $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**11**) und $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (**12**). Diese haben als zugrundelegendes Strukturmotiv einen Bicyclus, der sich aus einem drei- und einem fünfgliedrigen Ring, welche über eine gemeinsame E–E-Kante ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) verknüpft sind, zusammensetzt. Das Vorliegen von E–E-Bindung in **11** und **12** weist darauf hin, dass es bei diesen Reaktionen wie auch bei den oben beschriebenen Reaktionen ausgehend von SbCl_3 neben LiCl-Abspaltung zu Redoxprozessen gekommen ist.

Durch die Verwendung von $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{PLi}$ in einer Reaktion mit BiCl_3 entsteht die monocyclische Verbindung $[\text{Bi}_3\{\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2\}_3]$ (**13**), die einen neuen Strukturtyp in der Bi/P-Chemie darstellt. Mit **13** ist es erstmals gelungen eine dreigliedrige Ringverbindung des Bismuts röntgenographisch zu charakterisieren. Bisher ist solche Spezies nur in der Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Schema 6: Synthese der 15/15'-Verbindungen **9–13**

Zur Charakterisierung der neu synthetisierten pnikogenverbrückten Käfige und Cluster der Metalle Ge, Sn, Pb sowie binäre Käfige der Elemente der 15. Gruppe wurden im Rahmen dieser Arbeit

außer Kristallstrukturanalyse auch spektroskopische Methoden sowie Elementaranalyse verwendet.

7 Anhang

7.1 Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

- 1 $[\text{Sn}_7(\text{PSiPr}_3)_7]$
- 2 $[\text{Sn}_8(\text{PSiPr}_3)_6\text{Cl}_2]$
- 3 $[\text{Sn}_7(\text{AsSiPr}_3)_7]$
- 4 $[\text{Sn}_4(\text{AsSiPr}_3)_6\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$
- 5 $[\text{Ge}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$
- 6 $[\text{Pb}_6(\text{AsSiPr}_3)_6]$
- 7 $[\text{Sn}_6(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_6]$
- 8 $[\text{Pb}_6(\text{PSiPr}_3)_6]$
- 9 $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{Thex})_4]$
- 10 $[\text{Sb}_4(\text{AsSiPr}_3)_4]$
- 11 $[\text{Sb}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$
- 12 $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$
- 13 $[\text{Bi}_3\{\text{P}(\text{SiPr}_3)_2\}_3]$

7.2 Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	
<i>TBu</i>	<i>tert.</i> -Butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Cy	Cyclohexyl	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$
DME, dme [*]	1, 2-Dimethoxyethan	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Diox, diox [*]	1, 4-Dioxan	
Et	Ethyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$
E, E'	Element der 15. Gruppe	
EI	Elektronenstoß	
Hz	Hertz	
IR	Infrarot	
M	Metallatom der 14. Gruppe	
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
Mes	Mesityl	$-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$
MS	Massenspektrum	
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Ph	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
pm	Picometer	
ppm	parts per million	
R, R'	organischer oder siliziumorganischer Rest	
Thex	Thexyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2i\text{Pr}$
TMEDA, tmeda [*]	N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin	$-(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
THF, thf [*]	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

^{*}Um Verwechslungen mit Elementsymbolen zu vermeiden, sind Lösungsmittel innerhalb chemischer Formeln klein geschrieben.

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] (Übersichtsartikel) a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; c) M. Driess, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 235; d) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279; e) S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *49*, 225; f) H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43.
- [2] a) R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4089; b) A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 941; c) O. Fuhr, A. Meredith, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4091; d) S. A. Ivanov, M. A. Kozee, W. A. Merrill, S. Agarwal, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4105; e) R. Hauser, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 905.
- [3] a) V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2673; b) V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2354; c) A. Fenske, E. Beckmann, D. Fenske, D. Herein, H. Krautscheid, P. Schlögl, *Israel J. Chem.* **2001**, *41*, 31; d) A. Eichhöfer, E. Tröster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2253; e) A. Eichhöfer, D. Fenske, J. Olkowska-Oetzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 247; A. Eichhöfer, P. Deglmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 348.
- [4] R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3120.
- [5] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Chem. Commun.* **1988**, 208.
- [6] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257.
- [7] D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311.
- [8] J. Besinger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1487.
- [9] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1271.
- [10] N.T. Tran, D. R. Powell, L. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, 112.
- [11] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341.
- [12] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 970.
- [13] F. Gloecking, K. A. Hooton, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1963**, 146.
- [14] K. Issleib, Fr. Krech, E. Lapp, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1977**, *7(3)*, 253.
- [15] H. Schumann, H. Benda, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 333.
- [16] M. Baudler, H. Suchomel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *503*, 9.

- [17] Übersicht in D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismut*
- [18] Übersicht in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley, New York, **1989**, part 2, 1379.
- [19] M. Driess, H. Pritzkow, U. Winkler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1541.
- [20] A. R. Dahl, A. D. Norman, H. Shenav, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6364.
- [21] R. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1746.
- [22] C. Druckenbrodt, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 590.
- [23] D. Hänssgen, H. Aldenhover, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1837.
- [24] D. Hänssgen, A. Dörr, H. Hens, R. Jeske, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 17.
- [25] D. Hänssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 47.
- [26] M. Drager, B. Mathiasch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1029.
- [27] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.
- [28] M. Westerhausen, M. M. Enzelberger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 83.
- [29] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1894.
- [30] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 1489.
- [31] M. Westerhausen, N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Wachhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614-615, 70.
- [32] A. D. Bond, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 525.
- [33] R. E. Allan, M. A. Beswick, N. L. Cromhout, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Trevithick, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1501.
- [34] H. Schumann, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1965**, 1, 1.
- [35] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1966**, 2, 311.
- [36] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 970.
- [37] A. M. Arif, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. M. Power, *Chem. Commun.* **1986**, 1446.
- [38] A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1986**, 5, 2159.
- [39] A. L. Balch, D. E. Oram, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1906.
- [40] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, 7, 1909.
- [41] L. Zsolnai, G. Huttner, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32.

- [42] D. Hänssgen, R. Jeske, N. Korber, C. Mohr, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1202.
- [43] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, 7, 1317.
- [44] M. Westerhausen, N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614–615, 70.
- [45] a) H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 33; b) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2333; c) G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics*, **2003**, 22, 576.
- [46] a) H.-G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 755; b) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 415; c) M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 986; d) C. Mujica, D. Weber, H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 991; e) C. von Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1040; f) G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 63.
- [47] M. Westerhausen, S. Weinrich, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1153.
- [48] M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 527.
- [49] M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 939.
- [50] M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 299.
- [51] P. Jutzi, U. Mayer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, 9, 1459.
- [52] M. A. Beswick, N. Choi, A. D. Hopkins, M. McPartlin, E. G. Mosquera, P. R. Raithby, A. Rothenberger, D. Stalke, A. J. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1998**, 2485.
- [53] M. Driess, S. Kuntz, C. Monse, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4343.
- [54] a) B. P. Hitchcock, J. D. Smith, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1433; b) B. Luo, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 590.
- [55] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 244.
- [56] D. Hänssgen, R. Jeske, M. Nieger, W. Roos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 687.
- [57] a) M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1628; b) A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, C. A. Russell, P. R. Raithby, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1334.
- [58] M. Driess, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 354.
- [59] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2820.
- [60] E. M. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052.

- [61] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721.
- [62] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 37.
- [63] G. Becker, M. Meiser, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 569, 62.
- [64] A. R. J. Genge, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1007.
- [65] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 967.
- [66] F. Calderazzo, R. Poli, G. Palizzi, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1984**, 2365.
- [67] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42.
- [68] a) T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2532; b) M. A. Beswick, N. Choi, A. D. Hopkins, Y. G. Lawson, M. McPartlin, A. Rothenberger, D. Stalke, A. J. Wheatley, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3236.
- [69] a) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics* **1998**, 17, 5594; b) M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 112; c) J. Hahn, M. Baudler, *Z. Naturforschung* **1982**, 37 b, 797.
- [70] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3361.
- [71] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482.
- [72] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78.
- [73] G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 63.
- [74] T. Fjeldberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [75] a) G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2484; b) G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs, in Herrmann/Brauer „Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry“ G. Thieme Verlag Stuttgart, **1996**, 3, 193.
- [76] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213.
- [77] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 249.
- [78] H. R. G. Bender, M. Nieger, E. Niecke, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1742.
- [79] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 104.
- [80] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 222.
- [81] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J.C.S. Dalton* **1977**, 2004.
- [82] G. Becker, D. Käshammer, O. Mundt, M. Westerhausen, in Herrmann/Brauer „Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry“ G. Thieme Verlag Stuttgart, **1996**, 3, 189.
- [83] M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2264.

- [84] E. Keller, SCHAKAL-97 – A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics“, Universität Freiburg **1997**.
- [85] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [86] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, **1997**.

Publikationen

1. „[PbAsSiPr₃]₆ – the First Structurally Characterized Compound with Chemical Bonds between Lead and Arsenic”
C. von Hänisch, D. Nikolova, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 345–346.
2. „Synthesis and Characterisation of Novel Main Group Element Clusters with Tin-Phosphorus, Tin-Arsenic and Germanium-Phosphorus Skeletons”
D. Nikolova, C. von Hänisch, A. Adolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2321–2325.
3. „Novel Binary Compounds of Group 15 Elements: Synthesis and Characterisation of [Sb₄(PSiMe₂Thex)₄], [Sb₄(AsSiPr₃)₄] and [Sb₂(PSiPh₂*t*Bu)₄]”
D. Nikolova, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 378–382.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. D. Fenske danke ich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis zu promovieren, die interessante Themenstellung, die sehr guten Arbeitsbedingungen sowie für die Freiheiten, die er mir bei der Bearbeitung der Dissertation gegeben hat.

Herrn PD Dr. Carsten von Hänisch danke ich ganz herzlich für die hervorragende Betreuung und Zusammenarbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft, die mir jederzeit in fachlicher aber auch in privater Hinsicht gewährte Unterstützung und vor allem für sein Vertrauen in meine Person.

Bei Maike Melullis und Familie von Hänisch möchte ich mich für die gewissenhafte Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit bedanken.

Ganz spezieller Dank schulde ich meiner Freundin Maryam Shafaei, die mich durch ihre ausgeglichene Persönlichkeit auf besonderer Art immer unterstützt hat, für die „Diplomatie-Lektionen“ und nicht zuletzt für das geduldige Ertragen meiner Laune.

Alexander Rothenberger danke ich für seine immer gute Stimmung, seine Hilfsbereitschaft und für die deutsch-bulgarische „zusammenhaltende“ Freundschaft.

Meinen Kollegen Maryam, Maike und Herrn Dr. E. Sattler möchte ich für die lockere Arbeitsatmosphäre und zahlreiche humorvollen Diskussionen im Laboralltag danken.

Mein Dank gilt weiterhin:

- Frau Baust und Herrn Maisch für die Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten
- Jens Treptow für die stete Hilfsbereitschaft bei der Beseitigung großer und kleiner computer-technischen Probleme
- Birgit Rolli für die Durchführung der Elementaranalysen und für die Versorgung mit manchen „wertvollen Phosphanen“
- Dem Team der Institutwerkstatt, der Chemikalienausgabe, der NMR- und Massenspektrometrie-Abteilung und der Glasbläserei für die nette und freundliche alltägliche Hilfe.

Desweiteren danke ich allen meinen ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen und Kolleginnen sowie den Mitarbeitern der Arbeitskreise Radius, Dehnen und Scheer für das gute Arbeitsklima und Zusammenarbeit.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen Eltern für ihren bedingungslosen Beistand während meines gesamten Studiums.

Meinem Mann Milen danke ich herzlichst für seine Liebe, Verständnis und die ständige Unterstützung, ohne die mir diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.